

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1923-1924

N° 1

PRÉPARATION ET ÉTUDE de quelques Complexes Pyridino-Ammoniés de l'Iridium

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le Décembre 1923

PAR

Jean PINEAU

Pharmacien de la Faculté de Paris

Licencié ès sciences

Ex-moniteur des travaux pratiques de Chimie à la Faculté de Pharmacie

JURY

{ MM. M. DELÉPINE, *Président.*
E. TASSILLY, *Chargé de Cours.*
A. DAMIENS, *Agrégé.*

PARIS

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1923



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1923-1924

N° 1

PRÉPARATION ET ÉTUDE de quelques Complexes Pyridino-Ammoniés de l'Iridium

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le Décembre 1923

PAR

Jean PINEAU

Pharmacien de la Faculté de Paris

Licencié ès sciences

Ex-moniteur des travaux pratiques de Chimie à la Faculté de Pharmacie

JURY

{ MM. M. DELÉPINE, *Président.*
E. TASSILLY, *Chargé de Cours.*
A. DAMIENS, *Agrégé.*

PARIS

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

—
1923

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, *Doyen*, O. *,  I.
PERROT, *Assesseur*, O. *,  I.
G. DURSANT, *Secrétaire*, *,  I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, C. *,  I.	Botanique Générale.
VILLIERS, *,  I.	Chimie analytique.
H. GAUTIER, O. *,  I.	Chimie minérale.
RADAIS, O. *,  I.	Cryptogamie et Microbiologie.
BÉHAL, Membre de l'Institut, C. *,  I.	Chimie organique.
PERROT, O. *,  I.	Histoire Naturelle des Médicaments.
COUÏÈRE, *,  I.	Zoologie.
BERTHELOT, Membre de l'Institut,  I.	Physique.
GRIMBERT, *,  I.	Chimie biologique.
LEBEAU, O. *,  I.	Pharmacie chimique.
DELÉPINE, O. *,  I.	Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, *,  I.	Toxicologie.
BOUGAULT, *,  I.	Pharmacie galénique.

Doyens honoraires : MM. GUIGNARD, C. *,  I. et H. GAUTIER, O. *,  I.

Professeur honoraire : M. MOUREU, G. O. *,  I.

CHARGÉS DE COURS

MM. TASSILLY, *,  I.	Minéralogie.
MARC HONNORAT, *,  I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ, *,  I.	Cryptogamie.
GUÉRIN, *,  I.	Botanique.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET,  I.	MM. GUÉRIN, *,  I.	MM. LAUNOY, *,  A.
DAMIENS,  A.	LUTZ, *,  I.	HÉRISSEY, *,  I.
TASSILLY, *,  I.	GORIS, *,  I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, *,  I.	Chimie générale.
COUSIN, *,  I.	Chimie analytique.
SOUÈGES,  I.	Micrographie.
LEROUX,  I.	Physique.
DEVAL,  I.	Microbiologie.
FRANÇOIS,  I.	Travaux généraux de 4 ^e année

Bibliothécaire en Chef : M. BARRAU-DIHIGO,  I.



A MONSIEUR MARCEL DELEPINE,

Professeur à la Faculté de Pharmacie,

Pharmacien des Hôpitaux,

Officier de la Légion d'Honneur.

Hommage de respectueuse reconnaissance

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE ET DE MA MÈRE.

A MON FRÈRE.

A MA FAMILLE.

INTRODUCTION

En 1854-55, CLAUS découvrit presque simultanément les chlorures ammoniacaux formés par le rhodium et par l'iridium, ainsi qu'un certain nombre de dérivés de ces chlorures eux-mêmes (1). Puis en 1882, parurent les brillantes et savantes recherches de JOERGENSEN, sur les dérivés ammoniés du rhodium, recherches qui élucidèrent complètement la constitution de ces composés (2). Ensuite PALMAER, de 1889 à 1897, appliquant à l'iridium les méthodes employées par JOERGENSEN pour le rhodium, a établi la constitution des dérivés ammoniés de l'iridium, et il a montré leur analogie parfaite avec les dérivés correspondants du rhodium, analogie soupçonnée par CLAUS (3).

PALMAER étudia ainsi 4 séries de combinaisons ; il prépara successivement :

1° les sels irido-dichloro-tétrammoniés $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{X}$, et particulièrement le chlorure qui sert de point de départ à cette série, en soumettant à une ébullition prolongée, du sesquichlorure d'iridium avec de l'ammoniaque concentrée en excès ;

(1) C. CLAUS : *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, Dorpat, p. 90, 1854. — *Journ. für prakt. Chem.* [1], t. 63, p. 99, 1854.

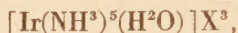
(2) S. M. JOERGENSEN : *Journ. für prakt. Chem.* [2], t. 27, p. 433-489, 1883.

(3) W. PALMAER : *Deuts. Chem. Gesell.*, t. 22, p. 15, 1889. — T. 23, p. 3810, 1890. — T. 24, p. 2090, 1891 — T. 29, p. 128, 1079, 1896. — *Zeit. für anorg. Chem.*, t. 10, p. 320 à 386, 1895. — T. 13, p. 211 à 228, 1897. — *Om iridiurns ammoniakdiska förenings Inaugural Dissertation* Upsala, 1895.

2° les sels irido-chloro-pentammoniés : $[\text{Ir}(\text{NH}^3)^5\text{Cl}]\text{X}^2$, et en particulier, le chlorure qui sert à les obtenir tous, en chauffant une solution très peu acide de sesquichlorure d'iridium, avec un grand excès d'ammoniaque, dans des tubes scellés à la température de 100° , pendant 10 heures ;

3° les sels irido-hexammoniés : $[\text{Ir}(\text{NH}^3)^6]\text{X}^3$, en chauffant dans des tubes scellés à 140° , des dérivés irido-pentammoniés avec de l'ammoniaque concentrée pendant 48 heures ;

4° enfin, les sels irido-aquo-pentammoniés :

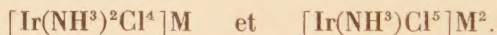


à partir de l'hydrate irido-aquo-pentammonié, qu'on prépare lui-même, en soumettant à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, pendant 5 heures, une solution aqueuse d'hydrate d'irido-chloro-pentamine, avec de l'hydrate de potassium.

Telle était l'œuvre de PALMAER.

Plus dernièrement, DE VRIES (1) a préparé des sels de pentamine et de tétramine nitrés et une irido-trichlorotriamine $[\text{Ir}(\text{NH}^3)^3\text{Cl}^3]$.

On ne connaît pas encore à l'heure actuelle, de dérivés ammoniacaux inférieurs à ce terme, tels que



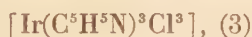
Mais les deux combinaisons pyridinées correspondantes, dipyridinée et monopyridinée de l'iridium, ont été préparées par M. DELÉPINE. D'un autre côté, JOERGENSEN a préparé le dérivé tétrapyridiné du rhodium, et il a rapporté que l'action de l'ammoniaque sur ce dérivé tétrapyridiné reproduit immédiatement le dérivé rhodochloro-pentammonié. Dans des recherches que M. DELÉPINE poursuit actuellement sur les dérivés dipyridinés du rhodium, il a constaté lui aussi, que l'ammoniaque déplaçait avec une extrême facilité la pyridine, pour

(1) A. WERNER et O. DE VRIES : *Ann. der Chemie*, t. 364, p. 77, 1909. — O. DE VRIES : *Inaugural Dissertation*, Leiden, 1908.

redonner le dérivé rhodo-chloro-pentammonié signalé par JOERGENSEN.

Si l'on faisait agir l'ammoniaque sur les dérivés pyridinés de l'iridium, que se passerait-il ?

M. DELÉPINE avait préparé et étudié les irido-pyridino-pentachlorures : $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})\text{Cl}^5]\text{M}^2$ (1) ; puis les irido-dipyridino-tétrachlorures : $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]\text{M}$, (2) dont il existe deux isomères : le rouge ou trans, l'orangé ou cis ; enfin, les irido-tripyrindino-trichlorures neutres :



dont il existe également deux isomères.

D'où 4 premiers chapitres dans ce travail.

Dans ces chapitres, j'ai étudié :

1° Action de l'ammoniaque sur un irido-monopyridino-pentachlorure ;

2° sur un irido-dipyridino-tétrachlorure trans ;

3° sur son isomère cis ;

4° sur le chlorure irideux tripyridiné 1.2.3. On verra que j'ai fait réagir l'ammoniaque, tantôt à 100°, directement sur les dérivés pyridinés, tantôt à 140°, sur les chlorures irido-pyridino-ammoniés issus d'une première réaction.

Enfin j'ai cru devoir faire suivre ce travail, d'un chapitre spécial, consacré à l'obtention des iridi-hexachlorures, à partir de divers résidus iridifères qui se trouvaient au laboratoire.

En somme, ce travail est un modeste chapitre à ajouter à la série remarquable des recherches de M. le professeur DELÉPINE, sur les complexes si stables de l'iridium. Je me permets d'assurer ce maître bienveillant, de ma plus vive et de ma plus respectueuse reconnaissance. En me faisant l'honneur de m'associer à son œuvre, il m'a permis de la mener à bien, par ses conseils et ses encouragements quotidiens.

(1) M. DELÉPINE, *Bul. Soc. chim.* [4], t. 9, p. 710, 1911.

(2) M. DELÉPINE, *Ann. de Chim.* [9], t. 9, p. 12, 1923.

(3) M. DELÉPINE, *Ann. de Chim.* [9], t. 9, p. 172, 1923.

Je ne puis oublier non plus, l'attention particulière dont j'ai été l'objet de la part du Conseil de la Faculté, qui m'a attribué une bourse, prise sur le legs LE METTAIS; j'ai pu ainsi me consacrer uniquement à mon travail, sans avoir à me soucier des moyens matériels d'existence; je prie le Conseil d'accepter le témoignage de ma sincère gratitude.

J'ai travaillé souvent au laboratoire de M. DELÉPINE à l'hôpital de La Pitié, et je tiens à remercier mon ami CHARONNAT, des indications précieuses qu'il m'a si obligeamment fournies.

CHAPITRE I

Action de l'ammoniaque sur l'irido-pyridino-pentachlorure de potassium.

J'ai dû me procurer d'abord le sel sur lequel je désirais faire agir l'ammoniaque et comme j'en voulais d'assez grandes quantités, j'ai été conduit à étudier la préparation donnée antérieurement par M. DELÉPINE (1) ; je rappelle son procédé : on dissout par exemple, 1 gramme d'irido-hexachlorure tripotassique dans 5 grammes d'eau bouillante, on ajoute 1 gramme de pyridine au liquide bouillant, puis chauffe une minute au bain-marie bouillant, en recouvrant le vase d'un verre de montre. Aussitôt après, on transporte le liquide devenu rouge dans un grand cristalliseur plat, et on évapore très rapidement à sec au bain-marie ; on reprend le produit de l'évaporation par l'alcool à 70° bouillant (30 parties environ) et on filtre ; le sel monopyridiné cristallise par refroidissement ; il doit être ensuite recristallisé dans l'eau pure (2 à 3 parties) par évaporation lente, afin d'être privé de quelques impuretés peu solubles que la filtration enlève.

Ayant heureusement à ma disposition, de plus grandes quantités de sels d'iridium que M. DELÉPINE, j'ai d'abord doublé les doses et effectué 16 opérations semblables. J'ai retrouvé ses résultats, y compris l'impureté qu'il signale. J'ai pensé qu'il valait mieux enlever celle-ci avant le traitement à l'alcool qu'après.

(1) M. DELÉPINE : *Bul. Soc. Chim.* [4], t. 9, p 710, 1911.

J'ai donc traité de suite le résidu d'évaporation par 3 parties d'eau chaude, et filtré ; une impureté noirâtre quand elle est mouillée, grise quand elle est sèche, reste sur le filtre. Le filtrat concentré laisse cristalliser 70 % du sel brut, sous forme de dérivé monopyridiné à peu près pur.

Ce sont seulement les eaux mères de cette cristallisation qui sont reprises par l'alcool à 70° et qui abandonnent la presque totalité de l'irido-pyridino-pentachlorure de potassium qu'elles renfermaient, à un état de pureté satisfaisant. On économise ainsi une quantité appréciable d'alcool. Pour avoir un produit absolument pur, j'ai redissous tout le sel monopyridiné obtenu, dans 3 fois son poids d'eau, et l'ai fait recristalliser lentement sous la cloche à vide sulfurique ; j'obtiens cette fois de beaux cristaux rouges bruns du sel purifié. Il faut signaler que le produit cristallisé dans l'alcool à 70°, est généralement de couleur plus claire (brun chamois) que celui déposé dans la solution aqueuse concentrée, qui présente une teinte brune tirant sur le rouge beaucoup plus accentuée.

Rendement de ce procédé : 78 à 80 % du poids d'irido-hexachlorure tripotassique mis en expérience.

Analyse.

La plupart des analyses relatées dans ce travail ont été exécutées de la façon suivante :

La substance pesée dans une nacelle, telle quelle, ou après avoir été déshydratée, est chauffée modérément dans un courant d'hydrogène. Le chlore passé à l'état d'acide chlorhydrique, est fixé par une colonne de carbonate de calcium rigoureusement pur, de 25 cm. à 30 cm. de long, placée dans une partie du tube que l'on a étirée pour la réduire à un diamètre extérieur de 8 mm. à 10 mm., ce qui a pour résultat de diminuer considérablement la quantité de carbonate nécessaire. La colonne de carbonate est chauffée au rouge faible. Dans le cas

des chlorosels alcalins, le carbonate fixe ainsi le chlore attribuable à l'iridium tandis qu'il reste dans la nacelle un mélange d'iridium et de chlorure alcalin. Ainsi $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})\text{Cl}^5]\text{K}^2$ donnera 3 HCl fixés par le carbonate, et $\text{Ir} + 2 \text{KCl}$ dans la nacelle ; on dosera l'acide chlorhydrique par précipitation à l'état de ClAg ; on aura l'iridium par lavages, calcination, puis réduction dans un courant de gaz d'éclairage (à défaut d'hydrogène). Le métal alcalin pourra être pesé après évaporation des eaux de lavages, soit sous sa forme de chlorure, soit sous forme de sulfate.

Dans le cas des sels ammoniacaux, tout le chlore part intégralement et se fixe sur le carbonate, la nacelle ne contient que l'iridium.

Dans le cas qui nous intéresse, le produit desséché à l'étuve à 115° pendant 3 heures, perd 7,38 % d'eau, alors que le calcul pour $2 \text{H}^2\text{O}$ exige 6,39 % et pour $3 \text{H}^2\text{O}$: 9,29. L'analyse faite sur le sel desséché a donné les résultats suivants :

Subst. :	0,3211;	Ir, 0,1170;	ClK, 0,0936;	ClAg, 0,2669.
Trouvé % :	Ir, 36,38;	2ClK, 29,14;	Cl ³ , 20,53.	
Calculé % :	Ir, 36,60;	2ClK, 28,07;	Cl ³ , 20,16.	

Action de la pyridine à 40° sur l'irido-hexachlorure tripotassique.

La méthode donnée par M. DELÉPINE assure d'excellents résultats, mais elle exige de multiples opérations, si l'on veut obtenir des quantités assez grandes de sel monopyridiné, puisqu'on ne traite à la fois que des poids d'irido-hexachlorure ne dépassant pas 2 grammes. En effet, il est nécessaire d'évacuer la pyridine n'ayant pas réagi, afin d'éviter des substitutions plus avancées, et des évaporations sur de trop fortes quantités les favoriseraient par leur plus longue durée.

Comme M. Delépine rapporte dans son mémoire, que la substitution pyridinée a lieu aussi à froid, mais très lentement, alors qu'à 100° on vient de voir qu'elle est

très rapide, on pouvait se demander si à des températures intermédiaires, on ne pourrait pas éviter également une substitution plus avancée que la première, tout en ayant la possibilité d'opérer sur de plus fortes quantités de matière.

Dans un premier essai, j'ai introduit dans un flacon en verre bouché à l'émeri : 2 grammes d'irido-hexachlorure de potassium en 20 grammes d'eau, avec 1 gramme de pyridine ; j'ai porté cette solution à l'étuve à 40° pendant 24 heures ; concentrée par évaporation, elle a laissé déposer du sel monopyridiné ; j'ai repris ce sel par une quantité d'eau et filtré pour éliminer l'impureté noirâtre qui se forme également dans ce procédé ; j'ai concentré au bain-marie de façon à avoir une partie de sel pour 2 parties d'eau et j'ai laissé cristalliser lentement sous le vide sulfurique. J'ai obtenu des cristaux assez gros de sel monopyridiné.

Les eaux-mères traitées par l'alcool à 70°, abandonnent de nouveaux cristaux, qu'on refait cristalliser dans 2 parties d'eau.

Pour savoir si ce nouveau procédé donnait d'aussi bons résultats avec de grandes quantités d'irido-hexachlorure, j'ai fait réagir la pyridine à 40° sur une solution renfermant 30 grammes de ce sel ; après 24 heures de séjour à l'étuve, j'ai recueilli dans les mêmes conditions que précédemment, une quantité appréciable de sel monopyridiné, avec un rendement de 78 % environ du poids d'irido-hexachlorure traité.

Un échantillon de ce sel desséché, a fourni à l'analyse les chiffres suivants :

Subst. : 0,2147 ; Ir, 0,070 ; ClK, 0,0585 ; ClAg, 0,1881.
Trouvé % : Ir, 35,86 ; 2 ClK, 27,24 ; Cl³, 21,61.
Calculé % : Ir, 36,60 ; 2 ClK, 28,07 ; Cl³, 20,16.

L'analyse démontrant que le sel n'est pas très pur, j'ai cherché à le purifier ; après plusieurs essais, je me suis arrêté au procédé suivant, qui m'a donné de bons résultats :

On dissout 10 grammes de sel à purifier, dans 50 parties d'eau, on sépare les parties insolubles par le filtre, on ajoute dans le filtrat 80 cm³ d'alcool à 90° bouillant, ce qui correspond à une solution hydroalcoolique de 55° ; on laisse refroidir en recouvrant le cristalliseur d'un verre de montre, le produit cristallise. Rendement de la première cristallisation : 70 % environ de l'irido-hexachlorure mis en expérience. On évapore les eaux-mères à siccité, on reprend le résidu par l'eau, on filtre et ajoute la quantité d'alcool à 90° bouillant, calculée pour obtenir le mélange hydroalcoolique de 55° ; on laisse cristalliser. En procédant de cette façon, j'ai pu obtenir un sel monopyridiné d'une pureté tout à fait satisfaisante ; l'emploi de l'alcool est toujours inévitable.

De ces expériences diverses, j'ai conclu qu'on pouvait simplifier les opérations précédentes en purifiant directement par l'alcool le monopyridino impur.

En définitive on opérera de la façon suivante : on placera dans un flacon bouché à l'émeri la solution suivante (ou des quantités proportionnelles jusqu'à 20 grammes) :

Irido-hexachlorure de potassium....	2 grammes.
Eau	20 grammes.
Pyridine	1 gramme.

On laissera ce flacon 24 heures à l'étuve à 40°, puis on évaporera très rapidement la solution rouge dans un *large cristalliseur plat*, sur le bain-marie bouillant, en ne prenant que des quantités ne renfermant pas plus de 5 à 6 grammes de sel ; quand le produit est à sec, on le reprend par autant de fois 5 grammes d'eau qu'il y a de grammes de sel ; on peut réunir autant de ces solutions que l'on voudra ; on les filtre et à leur ensemble, on ajoute autant de fois 8 cm³ d'alcool à 90° bouillant, qu'il y a eu de grammes d'irido-hexachlorure mis en œuvre ; le sel monopyridiné est recueilli après 12 à 24 heures ; les eaux-mères évaporées à sec et reprises par l'alcool à 55°, donnent une nouvelle récolte de sel monopyridiné.

La partie délicate de cette préparation, est toujours d'éviter une action plus poussée de la pyridine qui donnerait des produits di et tripyridinés impurs. Or, certains essais avaient démontré que l'acide acétique n'abîmait pas les complexes pyridinés de l'iridium. Dans ces conditions, j'avais pensé qu'en neutralisant par l'acide acétique la pyridine en excès, on éviterait l'inconvénient précédent. Les résultats ont été bien moins bons qu'en suivant les méthodes précédentes.

Action de l'ammoniaque à 100° sur l'irido pyridino-pentachlorure de potassium.

Dans un tube scellé, j'ai introduit une solution aqueuse tiède de 5 grammes d'irido-pyridino-pentachlorure de potassium, en 10 grammes d'eau, puis j'ai ajouté 30 cm³ d'ammoniaque pure de densité 0,923 ; j'ai mis en expérience 3 autres tubes scellés préparés identiquement, soit en tout 20 grammes de sel monopyridiné ; j'ai chauffé au bain-marie bouillant, pendant 15 heures consécutives.

Pendant ce chauffage, on remarque que la couleur rouge grenat de la solution ammoniacale diminue progressivement de teinte, pour donner au bout de 2 heures, un liquide déjà jaune clair passant peu à peu, au fur et à mesure du chauffage, à une teinte jaune pâle encore plus atténuée ; il se forme progressivement dans le fond des tubes un dépôt blanc cristallin peu abondant.

J'ai examiné séparément ce dépôt dont le poids pour les quatre tubes, ne dépassait pas 1 gr. 47.

Le filtrat légèrement jaune concentré à consistance sirupeuse au bain-marie bouillant, ayant été précipité par l'alcool à 90°, a fourni un mélange cristallin de chlorure de potassium et d'un peu du corps peu soluble signalé plus haut ; en reprenant par un peu d'eau, celui-ci est resté, il pesait 0 gr. 55.

Les eaux-mères jaune de précipitation par l'alcool,

fortement concentrées, ont fourni de nouveau un dépôt cristallin, qui redissous dans l'eau bouillante, a laissé déposer encore 0,363 de produit.

Ces trois dépôts en cristaux blancs, à peine teintés de jaune, ont été redissous dans 50 parties d'eau bouillante et obtenus bien cristallisés, après concentration à 25 parties, puis refroidissement. On verra plus loin que c'est du chlorure irido-chloro-pentammonié $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$.

Les eaux-mères finales, épaisses, n'ont pas voulu cristalliser, malgré divers essais. L'alcool fort en précipite une masse visqueuse, jaune, gluante, très soluble dans l'eau, qui à première vue ne laisse guère d'espoir d'arriver à des produits définis, d'ailleurs souillés de chlorure de potassium. Pensant que les liquides contenaient quelque chlorure complexe, dont l'iodure eut pu être peu soluble, j'ai aussi essayé l'iodure de sodium, mais aucun précipité immédiat n'a pris naissance.

Par contre, ce liquide précipitait par le bichlorure de mercure au $1/20^\circ$; le précipité blanc amorphe de chloromercurate s'agglomérait en une masse résineuse jaune, lorsqu'on tentait de le rassembler par frottement au moyen d'un agitateur. Ce produit résineux était soluble dans les acides, soluble aussi dans l'alcool bouillant et reprécipitait par refroidissement. Mais, surtout, redissous dans l'eau bouillante et laissé ensuite à un refroidissement très lent, le chloromercurate blanc amorphe donnait un produit jaune, cette fois cristallisé confusément en globules, mais cristallisé indubitablement.

En possession de ces données, j'ai pensé que le bichlorure de mercure me servirait d'intermédiaire, pour obtenir le produit soluble de la réaction, à l'exclusion du chlorure de potassium, difficilement séparable par les procédés ordinaires.

J'ai donc étendu le liquide jaune sirupeux d'eau distillée, jusqu'à obtention de 125 cm^3 de solution, cette grande dilution est en effet indispensable pour obtenir la précipitation par le bichlorure de mercure ; j'ai ajouté ensuite, peu à peu, 200 cm^3 de solution au $1/20^\circ$ de

bichlorure ; il s'est déposé d'abord immédiatement un précipité amorphe de chloromercurate blanc jaune, que j'ai aggloméré en masse par frottement avec un agitateur ; puis, ayant laissé le liquide en observation 24 heures, j'ai constaté qu'il s'était déposé pendant ce laps de temps, un produit blanc très légèrement jaune, en plus grande quantité et très nettement cristallisé.

L'expérience démontrait donc que le précipité de chloromercurate de sel d'iridium, d'abord amorphe et en petite quantité, se déposait ensuite très lentement et dans une plus grande proportion en cristaux blancs bien formés ; j'ai obtenu, dans cette première cristallisation, 8 grammes de chloromercurate blanc légèrement jaune (code des couleurs, 203 A) (1).

Il fut assez facile de séparer le chloromercurate cristallin de celui que j'avais aggloméré en masse résineuse par frottement avec l'agitateur ; j'ai réchauffé les eaux-mères de cristallisation, de manière à redissoudre le produit amorphe résineux et par refroidissement, j'ai obtenu dans trois cristallisations successives, et après de nouvelles additions de bichlorure, jusqu'à précipitation totale, 11 grammes de chloromercurate du sel d'iridium soluble, de teinte jaune orangée un peu plus accentuée (*Code des couleurs*, 171), que j'ai fait recristalliser une seconde fois dans l'eau.

Pour avoir une première indication sur la nature du complexe d'iridium formé dans l'expérience, j'ai dosé le mercure dans le chloromercurate par précipitation au moyen de l'hydrogène sulfuré ; ce procédé avait en outre l'avantage de libérer le chlorure de base.

Ayant dissous une prise d'essai de 1 gramme dans 100 cm³ d'eau bouillante, j'ai fait passer le gaz sulfhydrique, jusqu'à précipitation totale du mercure à l'état de sulfure : HgS. J'ai recueilli le précipité sur un double filtre taré, et après lavage à l'eau, puis au sulfure de carbone, j'ai desséché le sulfure à l'étuve à 110° ; j'ai

(1) *Code des couleurs*, KLINCKSIECK et VALETTE.

obtenu 0,467 d'HgS, ou 0,402 de Hg, soit 40,20 % de mercure.

Le filtrat évaporé dans un cristalliseur taré a laissé un résidu du poids de 0,4927, soit 49,27 % et, ce qui est extrêmement important, ce résidu était cristallisé.

Sur une autre prise d'essai de 1 gramme, desséché préalablement à 115°, j'ai dosé l'iridium et le chlore total par les méthodes habituelles :

Substance : 0,4935 ; Ir : 0,0970 ; ClAg : 0,4918.
 Trouvé % : Ir : 19,65 Cl : 24,62.

Ces dosages permettaient-ils une interprétation préliminaire ?

Ils correspondent aux rapports :

$$\frac{40,2}{200} = 0,201 \text{ Hg,}$$

$$\frac{19,65}{193,1} = 0,101 \text{ Ir,}$$

$$\frac{24,62}{35,46} = 0,694 \text{ Cl,}$$

soit environ : $\text{Ir Cl}^7 \text{Hg}^2$; sachant que le mercure y a été introduit sous forme de bichlorure, il reste bien le rapport $\text{Cl}^3 \text{Ir}$ pour la base ; on voit très rapidement que la formule $\text{Cl}^2 [\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^4\text{Cl}]$, $2 \text{ Cl}^2 \text{Hg}$, de poids moléculaire 988,6 correspond aux analyses.

Calculé % et pour cette formule :

Ir, 19,53 ; Cl, 25,10 ; Hg, 40,46.

Toutefois, en raison de l'énormité du poids moléculaire, des formules telles que :



donneraient des chiffres très voisins.

Il était indispensable d'isoler le chlorure de base ; sa composition différera beaucoup plus que celle des chloromercurates, mais surtout conduira à des valeurs très espacées pour le chlore ionisé. On aura :

		<u>Ir</u>	<u>Cl total</u>	<u>Clionisé</u>
pour	$\text{Cl}[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^3\text{Cl}^2]$,	44,94	24,76	8,25
pour	$\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^4\text{Cl}]$,	43,23	23,80	15,87
pour	$\text{Cl}^3[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^5]$,	41,64	22,94	22,94

Obtention du chlorure de base.

J'ai dissous 6 grammes de chloromercurate dans 200 grammes d'eau bouillante et j'ai fait passer le gaz sulfhydrique jusqu'à précipitation totale du sulfure de mercure; ayant essoré le sulfure et l'ayant convenablement lavé, j'ai concentré le filtrat renfermant le sel d'iridium soluble sur le bain-marie bouillant. Comme il s'est formé dans la décomposition du chloromercurate par l'hydrogène sulfuré, une certaine quantité d'acide chlorhydrique, j'ai évaporé à sec pour chasser les dernières vapeurs acides. Le résidu repris par un peu d'eau et filtré, pour séparer une petite quantité d'un corps insoluble d'aspect brunâtre, a donné, après une concentration appropriée, 1 gr. 660 de chlorure de base blanc et bien cristallisé, ne possédant une légère teinte jaune qu'en gros cristaux (*Code des couleurs*, 203 A).

Les eaux-mères, concentrées de nouveau lentement, sous la cloche à vide sulfurique, ont laissé cristalliser une nouvelle quantité de chlorure : 0 gr. 776 ; en tout : 2 gr. 43 (le rendement théorique par rapport au chloromercurate décomposé étant de 2,95).

J'ai traité de la même façon le reste du chloromercurate et j'ai obtenu après plusieurs cristallisations successives : 4 gr. 263 de chlorure. En définitive, j'ai obtenu 6 gr. 69 de chlorure de base, soit un rendement de 33 à 34 % du poids d'irido-pyridino-pentachlorure de potassium mis en expérience.

Après perte de 0,77 % d'eau pouvant provenir ou de l'interposition de ce liquide, ou de la présence d'un peu de l'hydrate dont il est question plus bas, le chlorure

a donné les analyses ci-dessous :

- I. Substance : 0,3842 ; Ir, 0,1671 ; ClAg, 0,3767.
- II. Substance : 0,1019 ; ClAg du chlore ionisé : 0,0661.
Trouvé % : Ir, 43,49 ; Cl total, 24,23 ; Cl, -15,99.
- III. Substance : 0,3404 ; Ir, 0,1430 ; ClAg, 0,3262.
Trouvé % : Ir, 42,94 ; Cl total, 24,20.
Calculé % : Ir, 43,23 ; Cl total, 23,80 ; Cl, -15,87,
pour la formule $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^4\text{Cl}]$.

C'est donc bien le bichlorure de l'irido-chloro-pyridino-tétramine.

Ces deux analyses proviennent d'une prise d'essai d'un chlorure qui fut obtenu dans une solution sursaturée ; ce chlorure s'était précipité presque instantanément en cristaux très ténus, il était sensiblement anhydre comme l'on montré les analyses.

D'un autre côté, les eaux-mères de cette première cristallisation, ayant donné par concentration lente sous la cloche à vie sulfurique, des cristaux de chlorure beaucoup plus gros, il m'a semblé que j'avais obtenu cette fois le chlorure hydraté. En effet, une prise d'essai, desséchée 2 heures à l'étuve à 115°, a subi une perte de poids correspondant à 6,72 % d'eau, soit approximativement deux molécules d'eau (7,46).

J'ai donc obtenu dans ces deux cristallisations, opérées de façon très différente, le sel anhydre et le sel hydraté.

Toutefois, le sel pyridino-aquo-chloro-triammonié, $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^3(\text{H}^2\text{O})\text{Cl}]$, donnerait des pourcentages très voisins de ceux des analyses :

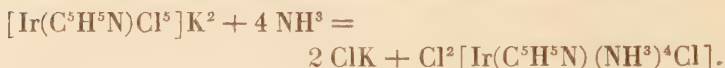
Ir : 43,14 ; Cl total : 23,76 ; Cl ionisé : 15,84.

Mais un semblable sel chauffé suffisamment perdrait vraisemblablement sa molécule d'eau dissimulée et deviendrait : $\text{Cl}[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^3\text{Cl}^2]$, dans lequel le chlore ionisé ne serait plus que 8,25. Or mon sel, chauffé à 180° pendant une heure, n'a pas perdu d'ammoniaque et le dosage du chlore ionisé a fourni les résultats suivants :

Substance : 0,1396 ; ClAg, 0,0923 ;
 Trouvé % : Cl, 16,33 ;
 Calculé % : Cl², 15,87, pour Cl²[Ir(C⁵H⁵N)(NH³)⁴Cl].

Le chlorure de base obtenu est donc de façon certaine le dichlorure irido-chloro-pyridino-tétrammonié : Cl²[Ir(C⁵H⁵N)(NH³)⁴Cl], comme je l'avais d'abord supposé.

Sa formation peut s'exprimer par la réaction suivante :



Corps blanc cristallin peu soluble déposé dans les tubes.

J'avais d'abord cru que ce corps pouvait être un isomère du précédent, la théorie de Werner prévoit en effet, pour ce corps, deux isomères possibles suivant que l'atome de chlore dissimulé et la molécule de pyridine sont en opposition (trans) ou en contiguïté (cis).

L'analyse a vite montré qu'il s'agissait tout simplement du dichlorure irido-chloro-pentammonié.

Le produit, desséché à l'étuve à 115° pendant 3 heures, n'a subi aucune perte de poids.

- I. Substance : 0,2517 ; Ir, 0,1257 ; ClAg, 0,3961.
 II. Substance : 0,1165 ; ClAg (du Cl ionisé), 0,0873.
 Trouvé % : Ir, 49,94 ; Cl total, 28,16 ; Cl⁻, 18,45.
 III. Substance : 0,2071 ; Ir, 0,1039 ; ClAg, 0,2341.
 Trouvé % : Ir, 50,16 ; Cl total, 27,90.
 Calculé % : Ir, 50,18 ; Cl total, 27,66 ; Cl⁻ 18,48.
 pour la formule Cl²[Ir(NH³)⁵Cl].

Il était très important de déterminer le mode de formation de ce chlorure irido-chloro-pentammonié ; il pouvait provenir, soit de l'action prolongée de l'ammoniaque sur le chlorure irido-chloro-pyridino-tétrammonié par déplacement de la pyridine ; soit d'une sub-

stitution immédiate et très avancée de l'ammoniaque, sur une petite quantité de sel monopyridiné dès le début de l'expérience, tandis que soumise à une action plus lente de l'ammoniaque, la majeure partie du sel monopyridiné, se transformait en dérivé pyridino-tétrammonié ; soit enfin de l'action de l'ammoniaque, sur une petite quantité d'irido-hexachlorure tripotassique existant comme impureté dans le sel monopyridiné mis en expérience.

Pour choisir entre ces trois hypothèses également possibles, je me suis livré à plusieurs essais successifs.

Dans une première expérience, j'ai chauffé, en tube scellé, 2 gr. 50 de chlorure irido-chloro-pyridino-tétrammonié, avec 20 cm³ d'ammoniaque de densité 0,923, pendant 15 heures ; aucun dépôt de chlorure irido-chloro-pentammonié ne s'est formé, le liquide très limpide, jaune pâle, soumis à la concentration au bain-marie a laissé cristalliser la totalité du chlorure irido-chloro-pyridino-tétrammonié mis en expérience. Il était donc déjà prouvé que l'action prolongée de l'ammoniaque sous pression sur ce sel, ne provoquait nullement la formation de sel irido-chloro-pentammonié.

Il restait à déterminer si ce sel pentammonié ne provenait pas de la présence, au sein du sel monopyridiné, d'une petite quantité d'irido-hexachlorure tripotassique ; pour être fixé à ce sujet, j'ai préparé de l'irido-pyridino-pentachlorure de potassium, en gros cristaux grenat absolument purs, et dépourvus de toutes traces d'irido-hexachlorure tripotassique.

J'ai chauffé, en tube scellé, pendant 30 heures consécutives, 4 grammes de ces cristaux avec 20 cm³ d'ammoniaque de densité 0,923 ; au cours de ce long chauffage, je n'ai pas remarqué de dépôt de sel pentammonié, mais toutefois, après refroidissement, j'apercevais, en regardant avec une forte loupe de petits cristaux blancs, collés de loin en loin, sur les parois du tube. Enfin, au cours de la concentration des liqueurs ammoniacales au bain-marie, il s'est déposé des traces de chlorure irido-

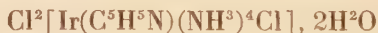
chloro-pentammonié, bien avant que ne cristallisât le chlorure irido-chloro-pyridino-tétrammonié beaucoup plus soluble.

On peut donc conclure que le chlorure irido-chloro-pentammonié, peut provenir d'une action directe de l'ammoniaque sur le sel monopyridiné, toutefois, les doses très peu appréciables obtenues dans les expériences précédentes, ont pu provenir en partie de l'irido-hexachlorure tripotassique, dont il n'était pas certain que l'irido-pyridino-pentachlorure fut rigoureusement dépourvu.

Le chlorure irido-chloro-pentammonié, est un corps soluble dans 150 parties d'eau à 15°, plus soluble à chaud ; cette faible solubilité m'a servi et guidé dans les expériences relatées plus haut.

Propriétés du dichlorure irido-chloro-pyridino-tétrammonié.

Le chlorure irido-chloro-pyridino-tétrammonié



cristallise en tablettes losangiques ; il se présente en cristaux jaune pâle (*Code des couleurs*, 216) ; il est très soluble dans 2 à 3 parties d'eau à 15° ; l'alcool fort ne le précipite pas de ses solutions mêmes concentrées, mais l'alcool+éther le précipite ; il est insoluble dans le chloroforme, soluble dans la pyridine, mais à chaud seulement ; de plus, il est soluble dans les acides et les alcalis. En solution aqueuse, même étendue au 1/40^e, il précipite de nombreux réactifs :

Avec le chlorure mercurique au 1/20^e : précipité blanc se présentant au microscope sous l'aspect de prismes monocliniques groupés par le sommet ; ce chloromercurate $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^4\text{Cl}], 2\text{Cl}^2\text{Hg}$ est soluble à chaud et reprécipite par refroidissement.

Avec l'iodure mercurique : précipité blanc d'iodomercurate double, se présentant au microscope sous l'aspect

de prismes monocliniques, soluble à chaud, reprécipitant à froid, en donnant à l'œil nu, de longues aiguilles soyeuses ayant l'aspect du coton de verre.

Avec l'acide picrique : précipité jaune de picrate amorphe, mais si on le dissout à chaud, et si on le laisse cristalliser très lentement, on obtient cette fois de beaux prismes monocliniques jaunes, groupés par le sommet.

Avec le bichromate de potassium : précipité orangé bien cristallisé, soluble à chaud, reprécipitant par refroidissement, se présentant au microscope sous l'aspect de prismes monocliniques groupés par le sommet.

Avec le chromate de potassium, le ferrocyanure, le ferricyanure, le chlorure de platine, on n'obtient rien.

Avec le réactif iodo-ioduré : précipité brun mal cristallisé, apparaissant au microscope sous un aspect globulaire, mais par dissolution à chaud et refroidissement, il donne des prismes monocliniques bien constitués, groupés entre eux de façon tout à fait caractéristique, en barbe de plume.

Avec l'iodure et le bromure de sodium : précipités jaune pâle, lents à se former, d'iodure et de bromure de base, cristallisés, le premier en prismes d'apparence oblique, le second en lames aplaties à contour hexagonal allongé ; ces deux précipités sont d'ailleurs très facilement solubles.

Enfin, je dois signaler qu'on peut préparer très facilement, à l'aide du chlorure irido-chloro-pyridino-tétrammonié, de nombreux complexes de complexes : il suffit d'ajouter quelques gouttes de sa solution à une solution d'un complexe d'iridium différent, pourvu que ce soit un sel alcalin ou alcalino-terreux ; il s'élimine un chlorure alcalin ou alcalino-terreux et le complexe de complexe peu soluble précipite ; mais comme je réserve un chapitre spécial de ce travail pour l'étude de quelques-uns d'entre eux, je n'en parlerai pas davantage ici.

En résumé, par ses propriétés chimiques, on remarque aisément, que le chlorure irido-chloro-pyridino-tétram-

monié, se rapproche beaucoup des sels d'alcaloïdes, analogie qu'on observera également, pour chacun des chlorures de base isolés au cours de ce travail.

Préparation de quelques sels de la base



Picrate d'irido-chloro-pyridino-tétrammonié.

L'acide picrique donne avec la solution aqueuse de chlorure irido-chloro-pyridino-tétrammonié, un précipité jaune cristallin de picrate.

Une petite quantité du picrate desséché au préalable à l'étuve à 115°, pendant 2 heures, a perdu 0,71 % d'eau; on peut donc dire qu'il est sensiblement anhydre; le dosage de l'iridium sur le sel desséché a donné les résultats suivants :

Substance : 0,1957 ; Ir, 0,0439.

Trouvé % : Ir, 22,43.

Calculé % : Ir, 23,22,

pour la formule $[\text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3\text{O}]^2 [\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^4\text{Cl}]$.

Il est à noter que le picrate irido-chloro-pyridino-tétrammonié, ne déflagre pas lorsqu'on le chauffe, mais fuse légèrement en se boursoufflant considérablement; l'expérience reproduit d'une façon frappante le serpent de PHARAON.

Bichromate d'irido-chloro-pyridino-tétrammonié.

Une question intéressante se posait : quelle formule attribuer au beau précipité jaune brun cristallisé, que l'on obtient en traitant la solution aqueuse de chlorure irido-chloro-pyridino-tétrammonié, par le bichromate de potassium?

On peut immédiatement prévoir deux formules :

l'une $\text{CrO}^4[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^4\text{Cl}]$ correspond au chromate ;

l'autre $\text{Cr}^2\text{O}^7[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^4\text{Cl}]$ correspond au bichromate.

Je pensais d'abord résoudre la question, en calcinant une quantité connue de substance ; il doit rester dans le creuset, un mélange d'iridium et de sesquioxyde de chrome, qu'on pèse et d'où l'on déduit la formule cherchée. Malheureusement, les pourcentages respectifs des deux formules sont très voisins :

$\text{CrO}^4[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^4\text{Cl}]$ laisserait 54,70 % d'iridium et d'oxyde de chrome, tandis que



donnerait par calcination 58,34 % d'iridium et de sesquioxyde de chrome. La différence est assez faible et on ne peut pas se prononcer ; il était donc nécessaire d'employer une autre méthode plus rigoureuse.

Dans un second dosage, j'ai cherché, non pas à doser globalement l'iridium et le chrome, mais à précipiter le chromate ou le bichromate possible, à l'état de chromate ou de bichromate de baryum ; suivant l'un ou l'autre cas, on obtient des résultats très différents, qui permettent facilement de déterminer la formule cherchée.

J'ai exécuté ce dosage de la façon suivante : j'ai dissous un poids connu de substance desséchée (0 gr. 3203) dans 200 cm³ d'eau, en chauffant légèrement pour faciliter la dissolution ; j'ai ajouté ensuite du chlorure de baryum en quantité calculée (soit 0,2644 pour la formule en $\text{Cr}^2\text{O}^7...$) ; pour faciliter la précipitation, j'ai alcalinisé légèrement le milieu, par addition de dix gouttes d'ammoniaque, puis acidifié un peu ce même milieu, en ajoutant quelques gouttes d'acide acétique ; j'ai fait bouillir pour faciliter le dépôt du précipité ; enfin, j'ai recueilli le précipité jaune sur un double filtre taré ; j'ai obtenu les résultats suivants très satisfaisants :

Le produit desséché à l'étuve à 100° perd 3,08 % d'eau, ce qui correspond à une molécule d'eau de cristallisation (calculé : 2,95 pour la formule citée un peu plus loin).

Le dosage du chrome fait sur le produit desséché, a donné les résultats suivants :

Substance : 0,3203 ; bichromate de baryum, 0,2610 ;

Trouvé % : chrome, 16,73 ;

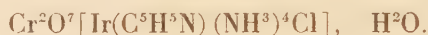
Calculé % : 17,58,

pour la formule $\text{Cr}^2\text{O}^7[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^4\text{Cl}]$.

Calculé % : 10,59,

pour la formule $\text{CrO}^4[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^4\text{Cl}]$.

Il ne peut donc subsister aucun doute ; le précipité que l'on obtient en traitant la solution de chlorure de base, par le bichromate de potassium, est le bichromate irido-chloro-pyridino-tétrammonié :



Sulfate irido-chloro-pyridino-tétrammonié.

On le prépare par double décomposition en précipitant une solution aqueuse de chlorure irido-chloro-pyridino-tétrammonié par une solution aqueuse de sulfate d'argent au 1/150°, ajoutée en quantité calculée ; on sépare par filtration le précipité de chlorure d'argent ; le filtrat concentré au bain-marie cristallise ; on obtient ainsi le sulfate de base avec un rendement de 84 %.

Le produit desséché à l'étuve à 115°, pendant 3 heures, n'a pas perdu d'eau.

L'analyse faite sur le produit sec a donné les résultats suivants :

Substance desséchée : 0,2418 ; SO^4Ba , 0,1127 ;

Trouvé % : SO^4 , 19,20 ;

Calculé % : SO^4 , 20,36,

pour la formule $\text{SO}^4[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^4\text{Cl}]$.

L'analyse donne un pourcentage en ion SO^4 un peu faible, sans doute dû à une double décomposition légèrement incomplète.

Ce sulfate cristallise en prismes de forme confuse, de couleur jaune très clair (*Code*, 203 A), moins soluble à froid que le chlorure qui lui a donné naissance, c'est-à-dire dans 15 à 20 parties d'eau à 15° , plus soluble à chaud, dans 2 ou 3 parties d'eau bouillante ; il cristallise anhydre ; enfin l'alcool et l'éther le précipitent de ses solutions aqueuses.

**Action de l'ammoniaque à 140° , pendant 50 heures,
sur le chlorure irido-chloro-pyridino-tétrammonié.**

PALMAER (1) avait obtenu le chlorure irido-hexammonié en faisant réagir, en tube scellé, l'ammoniaque à 140° , pendant 48 heures, sur le chlorure irido-chloro-pentammonié.

Il était très intéressant d'essayer l'ammoniaque, dans les mêmes conditions, sur le chlorure irido-chloro-pyridino-tétrammonié, dans le but d'obtenir le dérivé hexa-substitué, c'est-à-dire le chlorure irido-pyridino-pentammonié.

Dans un tube scellé, j'ai introduit 5 cm^3 d'une solution au $1/4$ de chlorure irido-chloro-pyridino-tétrammonié, avec 30 cm^3 d'ammoniaque concentrée de densité 0,923. J'ai chauffé le tube au bain d'huile à 140° pendant 50 heures consécutives. Après l'ouverture du tube, j'ai concentré la liqueur ammoniacale au bain-marie, jusqu'à siccité, pour chasser la totalité de l'ammoniaque en excès. Le résidu, repris par l'eau et concentré modérément, a donné une première cristallisation. Les eaux-mères, précipitées par l'alcool, en ont donné une deuxième. On obtient ainsi un corps absolument blanc, en petits prismes obliques, très solubles dans l'eau. Deséché à 110° pendant 3 heures, il perd 8,79 % d'eau.

(1) W. PALMAER : *Zeit. für anorg. Chem.*, t. 10, p. 376, 1895.

L'analyse du produit desséché a donné les résultats suivants :

I. Substance : 0,1524 ; Ir, 0,0651 ; ClAg, 0,1344.

II. Substance : 0,0763 ; ClAg ionisé, 0,0631.

Trouvé % : Ir, 42,71 ; Cl total, 21,79 ; Cl ionisé, 20,44.

Calculé % : Ir, 41,65 ; Cl total, 22,94 ; Cl ionisé, 22,94,

pour le dérivé hexasubstitué $\text{Cl}^3[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^5]$.

Les pourcentages de l'analyse s'éloignant assez de ceux de la théorie, j'ai pensé que la différence était due à la formation plus ou moins partielle de base



et pour être fixé à cet égard, j'ai recommencé une nouvelle expérience en y apportant les modifications suivantes : j'ai opéré sur une quantité de chlorure de base sensiblement égale à celle de la première expérience, mais j'ai chauffé pendant 55 heures à 140°. Ayant ouvert le tube, j'ai évaporé à sec la liqueur ammoniacale pour chasser l'alcali en excès.

Le résidu, repris par un peu d'eau, a de nouveau été ramené à siccité ; puis j'ai traité ce résidu par 10 cm³ d'acide chlorhydrique dilué au 1/10^e dans le but de transformer les bases en chlorures ; j'ai ensuite évaporé à sec pour chasser l'acide en excès et maintenu à l'étuve à 100° pendant 2 heures. J'ai repris le résidu par 10 cm³ d'eau, filtré pour séparer la silice et, après concentration modérée, j'ai recueilli une certaine quantité de prismes obliques très solubles, blancs, identiques à ceux de la première expérience.

Les eaux-mères, concentrées et précipitées par l'alcool, ont redonné de nouvelles quantités de produit. Ce produit desséché à l'étuve à 110° pendant 3 heures a perdu 3,80 % d'eau.

L'analyse du produit sec a donné les résultats suivants :

I. Substance : 0,2376 ; Ir, 0,1016 ; ClAg, 0,2318 ;

II. Substance : 0,1767 ; ClAg ionisé, 0,1317 ;

Trouvé % : Ir, 42,76 ; Cl total, 21,11 ; Cl ionisé, 18,42.

Cette analyse, bien que légèrement différente des chiffres de la première, s'écarte encore notablement des résultats théoriques.

Toutefois, considérant que le chlorure irido-chloro-pyridino-tétrammonié, dont je suis parti, renfermait % :

Ir, 43,23 ; Cl total, 23,80 , Cl ionisé, 15,87,

je puis constater par un simple calcul qu'un mélange renfermant :

1/4 de chlorure $\text{Cl}^3[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^5]$,

3/4 de chlorure $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^4\text{Cl}]$,

donnerait à l'analyse les pourcentages suivants % :

Ir, 42,83 ; Cl total, 23,70 ; Cl ionisé ,17,64.

Ces chiffres se rapprochent beaucoup de ceux de la deuxième analyse ; il est permis de croire que nous sommes en présence d'un mélange du corps initial en grande proportion non transformé, mêlé à une faible quantité de chlorure irido-pyridino-pentammonié, issu de l'expérience. Cela tend à démontrer qu'un chauffage de 55 heures à 140° n'est pas suffisant ; il serait peut-être nécessaire de maintenir le tube scellé à 140° , pendant 200 heures, pour arriver à la transformation complète. Reste à savoir si la molécule du complexe résisterait suffisamment et si la molécule de pyridine ne serait pas déplacée elle-même ?

C'est un problème qu'il ne m'a pas été permis de résoudre.

CHAPITRE II

Action de l'ammoniaque sur l'irido-dipyridino-tétrachlorure de sodium trans.

I) Action à 100°.

L'irido-dipyridino-tétrachlorure de sodium, s'obtient à partir du sel de pyridine (1) $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_2\text{Cl}_4]\text{C}^5\text{H}^5\text{N}$, qu'on traite par la quantité calculée de soude ; le sel de pyridine étant mis en suspension dans 10 fois son poids d'eau, on ajoute la soude peu à peu en chauffant ; la soude déplace la pyridine qui est chassée par l'ébullition. Quand on ne perçoit plus l'odeur caractéristique des vapeurs de pyridine, l'opération est terminée ; on filtre pour séparer quelques impuretés insolubles. Le filtrat d'un beau rouge laisse déposer le sel de sodium par concentration ; on le recueille sur une essoreuse, et pour le laver, on se sert d'une solution hydroalcoolique d'un peu de sel.

L'action de l'ammoniaque a été effectuée en tubes scellés. Le sel étant dissous dans 3 parties d'eau, j'ai introduit cette solution dans les tubes et j'y ai ajouté un poids d'ammoniaque également triple de celui du sel ; j'ai chauffé les tubes scellés pendant 30 heures consécutives ; 35 grammes de sel furent mis en expérience, répartis entre quatre tubes. Après 12 heures de chauffage, il s'est déposé dans chaque tube des cristaux aiguillés roses, assez abondants ; après 22 heures, ces cristaux avaient notablement augmenté ; après 30 heures, leur proportion sembla n'avoir pas changé, mais la coloration de la liqueur surnageante avait passé au rose

(1) Le sel de pyridine a été préparé en suivant la méthode indiquée par M. DELÉPINE, *Ann. de Chim.* [9], t. 19, p. 15, 1923.

pâle. J'ai examiné séparément les cristaux roses et la solution.

Cristaux. — J'en ai obtenu 20 grammes environ. Pour les purifier, je les ai fait recristalliser dans 1600 grammes d'eau bouillante (80 pour 1); après 24 heures, j'ai recueilli 15 gr. 50 de cristaux roses bien formés; les eaux-mères concentrées à nouveau ont redonné par refroidissement, 2 gr. 50 du même corps.

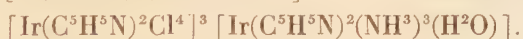
Solution. — Le liquide rose chauffé au bain-marie pour chasser l'ammoniaque en excès, puis concentré, a fourni 11 grammes du même corps rose pâle peu soluble; il semble donc que l'ammoniaque avait facilité sa solution.

En définitive, par action de l'ammoniaque sous pression à 100°, sur l'irido-dipyridino-tétrachlorure de sodium trans, j'ai recueilli 29 grammes d'un corps rose pâle aiguillé, ce qui porte le rendement à 80 % environ.

On verra plus loin que ce sel rose est un sel de base iridiée, dont le radical acide est le complexe



des sels roses dipyridinés, et le radical basique le complexe : $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3(\text{H}^2\text{O})]^{+++}$, c'est-à-dire :

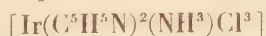


La réaction s'était arrêtée à ce terme en raison de la faible solubilité du complexe rose. Celui-ci desséché à l'étuve à 115° pendant 3 heures, perd 5,37 % d'eau, alors que le calcul pour 6(H²O), et pour la formule établie un peu plus loin, exige 5,38 %.

L'analyse faite sur le sel desséché a donné les résultats suivants, sur deux préparations différentes :

- I. Substance : 0,2523 ; Ir, 0,1038 ; ClAg, 0,2122 ;
Trouvé % : Ir, 41,14 ; Cl, 20,80.
- II. Substance : 0,3583 ; Ir, 0,1447 ; ClAg, 0,3296 ;
Trouvé % : Ir, 40,38 ; Cl, 22,73.

Ces dosages correspondaient à une formule



de poids moléculaire 474,6, qui renferme 40,68 % d'iridium et 22,41 de chlore.

Comme le sel rose se révèle aisément, comme un complexe à radical acide $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]$, il y a lieu d'envisager les diverses formules qui auraient les mêmes pourcentages en iridium et chlore ; ce sont :

- I. $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4] [\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^2\text{Cl}^2]$
 $= [\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)\text{Cl}^3]^2.$
 II. $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]^2 [\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3\text{Cl}]$
 $= [\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)\text{Cl}^3]^3.$
 III. $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]^3 [\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^4]$
 $= [\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)\text{Cl}^3]^4.$

Ces différentes combinaisons contiennent toutes : 40,68 d'Ir et 22,41 de Cl %.

Mais on conçoit aussi que dans le radical basique, il existe de l'eau au lieu d'ammoniaque, ce qui ne modifie que d'une unité le poids moléculaire simple.

Ainsi, on aurait :

	Ir	Cl
IV. $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]^2$		
$[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^2(\text{H}^2\text{O})\text{Cl}]$	40,65	22,40
V. $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]^3$		
$[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3(\text{H}^2\text{O})]$	40,66	22,40

Il fallait donc dédoubler le sel rose en ses constituants, pour pouvoir décider entre ces diverses formules ; on voit immédiatement que la quantité de complexe acide dipyridiné-tétrachloré, y est très variable, quand on passe d'une formule à l'autre et qu'en outre les chlorures de base qui en dérivent...

	Ir	Cl total	Cl ionisé
VI. $\text{Cl}[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^2\text{Cl}^2]$	37,27	21,63	7,21
VII. $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3\text{Cl}]$	37,96	20,91	13,94
VIII. $\text{Cl}^3[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^4]$	36,73	20,24	20,24
IX. $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^2(\text{H}^2\text{O})\text{Cl}]$	37,89	20,87	13,90
X. $\text{Cl}^3[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3(\text{H}^2\text{O})]$	36,66	20,20	20,20

...tout en ayant des teneurs en iridium et en chlore assez voisines, offriraient cependant des différences sensibles, mais celles-ci porteraient surtout sur le chlore ionisé.

Pour la scission du complexe de complexe, j'ai utilisé le chlorhydrate de pyridine ; M. DELÉPINE, en effet, avait déjà montré que ce réactif dédoublait les complexes de complexes d'iridium, en radicaux plus simples permettant de contrôler leur formule. Appliquant ces propriétés, j'ai dissous 2 grammes de complexe rose pâle dans la quantité voulue d'eau bouillante, et j'ai fait agir sur cette solution 2 grammes de chlorhydrate de pyridine ; après refroidissement, j'ai obtenu de belles aiguilles roses de sel de pyridine : $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]\text{C}^5\text{H}^5\text{N}$, qui prend naissance dans la réaction et qui, peu soluble, précipite. J'ai recueilli ce sel par essorage ; le filtrat concentré au bain-marie et précipité par l'alcool à 95°, a donné 0 gr. 400 d'un produit blanc cristallisé très soluble dans l'eau, soit un rendement de 20 %. Cette faible proportion semble déjà exclure les formules I et même II et IV qui fourniraient bien plus de chlorure de base.

Ce produit blanc desséché à l'étuve à 115° pendant 3 heures, a perdu 12,04 % d'eau, ce qui correspond à quatre molécules d'eau pour un atome d'iridium.

L'analyse faite sur le sel desséché a donné les résultats suivants :

Substance :	0,1221 ;	Ir, 0,0454 ;	ClAg, 0,1050 ;
Trouvé % :	Ir, 38,00 ;	Cl, 21,21.	

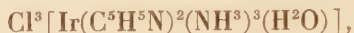
C'est très nettement la composition des chlorures VII et IX. Mais les travaux de PALMAER, ayant démontré que les dérivés irido-aquo-pentammoniés, par exemple : $\text{Cl}^3[\text{Ir}(\text{NH}^3)^5(\text{H}^2\text{O})]$, se transformaient par le chauffage à sec, à 100°, et par perte de la molécule d'eau dissimulée, en dérivés irido-chloro-pentammoniés, comme :



il était possible que le sel initial fut un sel aquo, car je

l'avais desséché et une molécule d'eau aurait pu en être partie.

Je me suis demandé, si par exemple, je n'étais pas en présence du chlorure de base X :



et si, après déshydratation par la chaleur, ayant perdu sa molécule d'eau dissimulée, il ne s'était pas transformé en chlorure de base VII : $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3\text{Cl}]$; dans ce cas, la perte d'eau signalée correspondrait à 3 molécules d'eau d'hydratation et à une de constitution ; pour m'en assurer, j'ai dosé le chlore ionisé par double décomposition avec le nitrate d'argent, sur le produit tel quel, non desséché, et sur le même produit desséché à 120° pendant 3 heures.

Le chlorure de base, obtenu par action du chlorhydrate de pyridine, sur le complexe rose, soumis à l'analyse dans ces conditions a donné comme résultats :

1° Substance non desséchée : 0,0796 ; ClAg, 0,0572 ;

Trouvé % : Cl, 17,75 ;

Calculé % : Cl^3 , 18,32,

pour $\text{Cl}^3[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3(\text{H}^2\text{O})], 3\text{H}^2\text{O}$.

2° Le produit desséché à 120° pendant 3 heures, a perdu 12,40 % d'eau, ce qui correspond exactement à 4 molécules d'eau pour la formule $\text{Cl}^3[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3(\text{H}^2\text{O})]$;

Substance desséchée : 0,0779 ; ClAg, 0,0450 ;

Trouvé % : Cl, 14,28 ;

Calculé % : Cl^2 , 13,94,

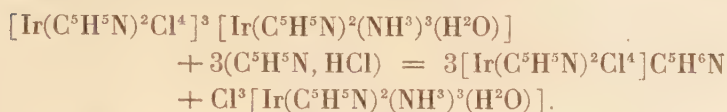
pour $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3\text{Cl}]$.

Ces résultats démontrent clairement que c'est bien le chlorure irido-dipyridino-aquo-triammonié que j'ai obtenu ; par suite le complexe rose pâle est un complexe de complexe de formule :



ou irido-dipyridino-tétrachlorure d'irido-dipyridino-

aquo-triamine ; sa réaction avec le chlorhydrate de pyridine peut s'écrire de la façon suivante :



Ce complexe rose cristallise en prismes monocliniques (*Code des couleurs*, 71), avec 6 molécules d'eau de cristallisation.

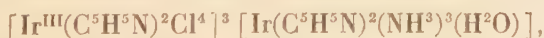
B. Dédoublement du complexe rose par l'eau de chlore.

L'eau de chlore réagissant sur ce complexe le dédouble en ses radicaux constituants, aussi bien que le chlorhydrate de pyridine, et beaucoup plus rapidement, puisque ce procédé ne nécessite pas une longue évaporation au bain-marie.

Dans cette attaque, le chlore déplace le radical acide : $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]$, qui précipite à l'état de chlorure iridique dipyridiné, sous l'aspect d'un produit violet foncé (*Code des couleurs* : entre 554 et 555) et cristallise en prismes monocliniques.

Par contre, le chlorure de base qui prend naissance étant très soluble, reste dans le filtrat ; on l'obtient à l'état de pureté après concentration appropriée et précipitation par l'alcool fort.

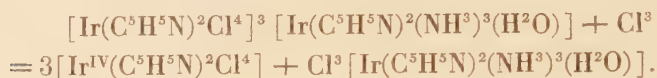
M. DELÉPINE a déjà relaté dans ses mémoires, cette action de l'eau de chlore sur les complexes de complexes ; aussi je rappellerai seulement comment sous l'action oxydante du chlore, l'iridium trivalent se transforme en iridium tétravalent. Dans le complexe rose



le radical $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]$, ayant la valence du chlore, doit être saturé par un ion monovalent, pour donner un sel neutre ; l'iridium dans ce cas se comporte comme trivalent ; mais sous l'action du chlore, l'iridium devient tétravalent, alors le radical $[\text{Ir}^{\text{IV}}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]$ se suffit à

lui-même, il est absolument neutre et c'est ce chlorure iridique dipyridiné, qui, peu soluble, précipite libérant la base trivalente : $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3(\text{H}^2\text{O})]$; cette base se sature elle-même par le chlore, pour donner le trichlorure irido-dipyridino-aquo-triammonié.

La réaction peut se formuler :



Pour faire ce dédoublement, j'ai traité 5 grammes de complexe rose finement pulvérisé, dans un mortier en verre, par la quantité d'eau de chlore récente, suffisante pour assurer un dédoublement complet ; j'ai agité constamment pour renouveler les surfaces en contact. Lorsque je n'ai plus remarqué de particules cristallines roses, l'oxydation était terminée ; j'ai essoré le chlorure iridique dipyridiné précipité et je l'ai lavé à l'alcool + éther ; le filtrat légèrement jaune concentré et traité par l'alcool fort, laisse déposer le chlorure de base.

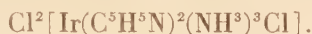
5 grammes de complexe rose ont donné 1 gr. 35 de chlorure de base, soit un rendement de 27 % ; le rendement théorique calculé d'après l'équation ci-dessus serait de 28 % en chlorure de base. D'autre part, une autre expérience faite en vue de peser le chlorure iridique dipyridiné, en a fourni 76,40 % alors que la même équation en exige 77,91.

J'ai cherché à savoir si ce nouveau procédé donnait le chlorure aquo : $\text{Cl}^3[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3(\text{H}^2\text{O})]$ ou le chlorure : $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3\text{Cl}]$; comme pour le chlorhydrate de pyridine, j'y suis arrivé, en dosant le chlore ionisé sur deux échantillons, l'un tel quel, et l'autre desséché à 115°, 3 heures. Le produit desséché à 115° pendant 3 heures, perd 12,20 % d'eau, ce qui correspond encore à 4 molécules d'eau, pour la formule établie un peu plus haut.

L'analyse faite sur le sel desséché a donné les résultats suivants :

Substance anhydre : 0,2388 ; Ir, 0,0905 ; ClAg, 0,2060 ;
 Trouvé % : Ir, 37,89 ; Cl, 21,30 ;
 Calculé % : Ir, 37,96 ; Cl³, 20,91,

pour la formule devenue par suite de la dessiccation :



Chlore ionisé :

I. Substance non desséchée : 0,0622 ; ClAg, 0,0451 ;
 Trouvé % : Cl, 17,99 ;

II. Substance non desséchée : 0,1883 ; ClAg, 0,1362 ;
 Trouvé % : Cl, 17,84 ;
 Calculé % : Cl³, 18,32,

pour $\text{Cl}^3[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3(\text{H}^2\text{O})], 3\text{H}^2\text{O}$.

III. Substance desséchée à 115°, 3 heures : 0,0998 ;
 ClAg, 0,0563 ;
 Trouvé % : Cl, 13,92 ;

IV. Substance desséchée à 115°, 3 heures : 0,1726 ;
 ClAg, 0,1011 ;
 Trouvé % : Cl, 14,47 ;
 Calculé % : Cl², 13,94,

pour $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3\text{Cl}]$.

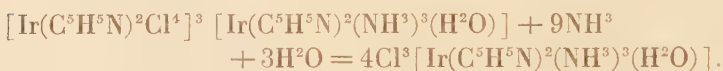
Après ces analyses très probantes, j'étais assuré ici encore d'avoir obtenu le chlorure irido-dipyridino-aquo-triammonié ; l'eau de chlore reproduit donc exactement les résultats obtenus par le chlorhydrate de pyridine.

Propriétés. — Le chlorure : $\text{Cl}^3[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3(\text{H}^2\text{O})]$ obtenu par dédoublement du complexe rose, soit par le chlorhydrate de pyridine, soit par l'eau de chlore, cristallise avec 3 molécules d'eau en prismes monocliniques ; lorsqu'il a été obtenu précipité de ses solutions par l'alcool, il se présente sous forme d'une poudre blanche très soluble dans l'eau, 2 à 3 parties à 15°. Sa solution précipite le bichlorure, le biiodure de mercure, l'acide

picrique, le bichromate, le tanin, l'iodure et le bromure de sodium, avec les mêmes apparences que celles du chlorure : $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3\text{Cl}]$ (voir plus loin) ; il y a toutefois quelques réactions différentielles.

**(C) Continuation de l'action de l'ammoniaque à 100°
sur le complexe rose.**

Dans les deux procédés ci-dessus, les rendements en chlorure $\text{Cl}^3[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3(\text{H}^2\text{O})]$ sont forcément très faibles ; j'ai pensé qu'en faisant agir l'ammoniaque à 100°, sur le complexe rose lui-même, j'arriverai à obtenir le même chlorure par fixation de plusieurs molécules d'ammoniaque :



Le rendement théoriquement de 100 %, devait pratiquement être bien supérieur aux rendements obtenus précédemment, avec le chlorhydrate de pyridine et l'eau de chlore.

L'expérience justifia la théorie, mais il se produisit à mon insu une légère modification ; je pensais obtenir le chlorure aquo, mais par suite du chauffage à 100°, en tube scellé, le chlorure aquo primitivement formé, perdit sa molécule d'eau dissimulée pour donner le chlorure



Dans un tube scellé, j'ai introduit successivement 3 grammes 25 de complexe rose avec 40 grammes d'ammoniaque (densité 0,923) ; quatre tubes semblables ayant été préparés, j'ai chauffé au bain-marie bouillant ces 13 grammes de complexe rose, pendant 56 heures. Au fur et à mesure du chauffage, le complexe rose a disparu peu à peu, tandis que le liquide surnageant, d'abord rose, s'est décoloré progressivement, pour donner à la fin un liquide jaune très clair. J'ai ouvert les tubes, concentré la solution ammoniacale au bain-marie pour

chasser l'ammoniaque en excès et filtré; le filtrat concentré fortement par évaporation et précipité par l'alcool fort, a donné des quantités très appréciables de chlorure de base : un peu plus de 10 grammes, soit un rendement de 78 % environ.

Ce produit desséché à 120° pendant 3 heures, a perdu 5,60 d'eau %, alors que le calcul pour $2(\text{H}^2\text{O})$, pour la formule exposée un peu plus loin demande 6,20 %.

L'analyse effectuée sur le corps sec a donné les résultats suivants :

I. Substance desséchée : 0,1200; Ir, 0,0381; ClAg, 0,0047;
Trouvé % : Ir, 38,16 ; Cl, 19,50 ;

II. Substance desséchée : 0,3822; Ir, 0,1454; ClAg, 0,3010;
Trouvé % : Ir, 38,04 ; Cl, 19,46 ;
Calculé % : Ir, 37,96 ; Cl², 20,91,
pour la formule : $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3\text{Cl}]$.

Chlore ionisé :

III. Substance non desséchée : 0,1152 ; ClAg, 0,0572 ;
Trouvé % : Cl, 12,26 ;

IV. Substance non desséchée : 0,1809 ; ClAg, 0,0988 ;
Trouvé % : Cl, 13,48 ;
Calculé % : Cl², 13,13,
pour $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3\text{Cl}], 2\text{H}^2\text{O}$.

V. Substance desséchée à 120°, 3 heures : 0,1148 ;
ClAg, 0,0666;
Trouvé % : Cl, 14,28 ;

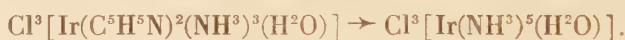
VI. Substance desséchée à 120°, 3 heures : 0,1958 ;
ClAg, 0,1123;
Trouvé % : Cl, 14,17 ;
Calculé % : Cl², 13,94,
pour $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3\text{Cl}]$.

Ainsi donc, puisque l'on trouve les mêmes chiffres de chlore ionisé, que le produit soit anhydre ou hydraté, il

est certain que le chlorure de base obtenu par action de l'ammoniaque sur le complexe rose, est le chlorure irido-chloro-dipyridino-triammonié.

*Réactions différentielles du chlorure aquo
et du chlorure chloro.*

Après ces diverses expériences, j'avais obtenu, d'une part, le chlorure irido-dipyridino-aquo-triammonié, et d'autre part, le chlorure irido-chloro-dipyridino-triammonié. Or, PALMAER a déjà remarqué que le ferricyanure de potassium et le pyrophosphate de sodium, ne réagissaient pas d'une façon identique avec les sels d'irido-aquo-pentamine, et avec les sels d'irido-chloro-pentamine; j'ai pensé que l'on pouvait assimiler les sels d'irido-dipyridino-aquo-triammine, aux sels d'irido-aquo-pentamine, et les sels d'irido-chloro-dipyridino-triammine, aux sels d'irido-chloro-pentamine.



Effectivement le ferricyanure de potassium et le pyrophosphate de sodium permettent de différencier nettement le sel aquo du sel chloro.

Ces résultats ont été consignés dans le tableau ci-dessous :

	<i>Ferricyanure de potassium</i>	<i>Pyrophosphate de sodium</i>
Chlorure irido-aquo-pentammonié	Précipité abondant de prismes cristallins rouge brun	Précipité soluble dans un excès, se reprécipitant en tables hexagonales incolores, spontanément.
Chlorure irido-dipyridino-aquo-triammonié	Précipité immédiat abondant de petits prismes inclinés jaune.	Idem.
Chlorure irido-chloropentammonié.	Rien.	Rien.
Chlorure irido-chloro-dipyridino-triammonié.	Rien.	Rien.

Enfin, sachant qu'un chauffage de 4 heures à 120°-125°, transformait le sel aquo en sel chloro, j'ai pu vérifier qu'après 4 heures de chauffage, le chlorure irido-dipyridino-aquo-triammonié, ne précipitait plus le ferri-cyanure comme il le faisait auparavant ; la transformation du sel aquo en sel chloro par la chaleur est donc ici encore nettement démontrée.

Propriétés du chlorure $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3\text{Cl}], 2\text{H}^2\text{O}$.

Il cristallise en prismes en apparence monocliniques, très légèrement jaunes (*Code des couleurs*, 153-C) ; il est soluble dans 2 parties d'eau à chaud et dans 5 parties à 15° ; l'éther, l'alcool fort, le précipitent de ses solutions concentrées seulement ; il est soluble dans la soude, la pyridine, moins facilement soluble dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans le chloroforme.

En solution aqueuse, même étendue au 1/40°, il précipite de nombreux réactifs :

Avec le bichlorure de mercure au 1/20° : précipité de chloromercurate, cristallisé en prismes monocliniques, soluble à chaud, reprécipitant par refroidissement.

Avec le biiodure de mercure : précipité légèrement jaune, d'iodomercurate double cristallisé en prismes monocliniques, soluble à chaud, reprécipitant par refroidissement.

Avec l'acide picrique : précipité jaune de picrate, cristallisé en prismes confus groupés en balais, soluble à chaud, reprécipite à froid.

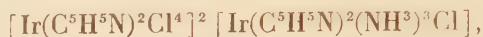
Avec le bichromate de potassium : précipité rouge brun, mal cristallisé, soluble à chaud, reprécipite à froid.

Avec le tanin : précipité amorphe grisâtre.

Avec l'iodure de sodium et le bromure de sodium, les solutions concentrées de chlorure de base, donnent immédiatement des précipités blancs d'iodure et de bromure de base cristallisés en tables losangiques obliques.

Avec le ferrocyanure, le ferri-cyanure, l'hydrogène sulfuré, on n'obtient rien.

Enfin, lorsqu'on fait réagir une solution de ce chlorure de base, sur une solution d'irido-dipyridino-tétrachlorure de potassium *trans* ou *cis*, on obtient une précipitation immédiate du complexe de complexe :



que j'étudierai dans le chapitre spécial sur les complexes de complexes.

Préparation de quelques sels de la base



Sulfate irido-chloro-dipyridino-triammonié.

J'ai préparé ce sel, ainsi d'ailleurs que l'iodure et le bromure, à partir du chlorure de base obtenu dans les expériences précédentes. Je l'ai préparé par double décomposition au moyen du sulfate d'argent ; j'ai trituré une solution aqueuse de chlorure de base au 1/10^e, dans un mortier de verre, pendant une vingtaine de minutes, avec la quantité de sulfate d'argent calculée ; puis j'ai porté ce mélange au bain-marie bouillant pendant cinq minutes ; le filtrat convenablement concentré, puis placé dans le vide sulfurique a laissé cristalliser 0,500 de sulfate de base, soit un rendement de 50 %. Ce dernier repris par l'eau a été soumis à une nouvelle cristallisation qui abandonna le produit pur.

Ce produit desséché à l'étuve à 115° pendant 3 heures, perd 9,65 % d'eau, alors que le calcul pour 3(H²O), exige 9,25 %.

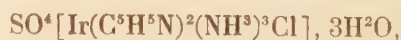
L'analyse faite sur le produit desséché, a donné les résultats suivants :

Sulfate de base : 0,2995 ; SO⁴Ba, 0,1297 ;

Trouvé % : SO⁴, 17,82 ;

Calculé % : SO⁴, 18,19.

Le sulfate irido-chloro-dipyridino-triammonié :



cristallise en prismes très légèrement teintés en jaune ; il est soluble dans l'eau (3 parties environ). L'alcool fort le précipite de ses solutions aqueuses.

Iodure irido-chloro-dipyridino-triammonié.

J'ai préparé ce sel par double décomposition avec l'iodure de sodium, l'iodure de base qui prend naissance étant peu soluble, précipite, d'où l'avantage de ce procédé.

On dissout 1 gramme de chlorure de base dans 5 cm³ d'eau, et on ajoute peu à peu l'iodure de sodium solide jusqu'à précipitation totale ; on essore le produit qui a pris naissance ; comme il se forme du chlorure de sodium dans la réaction, il faut éviter de précipiter les eaux-mères par l'alcool, car on précipiterait le chlorure de sodium en même temps. (Rendement du poids du chlorure : 60 %).

Le produit desséché à l'étuve à 115°, pendant 3 heures, perd 0,97 % d'eau, alors que le calcul pour H²O exige 2,3 %.

L'analyse faite sur le sel desséché a donné les résultats suivants :

Produit desséché : 0,5600 ; IAg, 0,1870 ;

Trouvé % : I, 35,33 ;

Calculé % : I², 36,73 ;

L'iodure I²[Ir(C⁵H⁵N)²(NH³)³Cl], repris par un peu d'eau et évaporé lentement sous la cloche à vide sulfurique cristallise en tables losangiques incolores d'abord, mais jaunissent rapidement à l'air, sans doute par suite de la mise en liberté d'un peu d'iode ; peu soluble dans l'eau à 15°, il est soluble dans 5 parties d'eau chaude ; l'alcool fort le précipite de ses solutions aqueuses.

Bromure irido-chloro-dipyridino-triammonié.

J'ai préparé ce sel par double décomposition, en faisant agir le bromure de sodium sur une solution concentrée

de chlorure de base. J'ai dissous 1 gramme de chlorure dans 3 cm³ d'eau, et j'ai ajouté le bromure de sodium solide, peu à peu, jusqu'à précipitation totale ; j'ai laissé reposer et essoré le bromure de base qui a pris naissance. J'ai purifié le produit par une nouvelle cristallisation dans l'eau. Rendement final, 70 %. Le produit desséché à l'étuve à 115° pendant 3 heures, perd 2,59 % d'eau, alors que le calcul pour H²O exige 2,92.

L'analyse faite sur le sel desséché a donné les résultats suivants :

Produit : 0,2720 ; BrAg, 0,1690 ;
Trouvé % : Br, 26,43 ;
Calculé % : Br², 26,74.

Le bromure $\text{Br}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^3\text{N})^2(\text{NH}^3)\text{Cl}]$, H²O cristallise en tables losangiques ; il est soluble à chaud dans 2 parties d'eau ; l'alcool fort le précipite de ses solutions concentrées.

Action de l'ammoniaque à 140° sur le chlorure irido-chloro-dipyridino-1,6-triammonié.

Il était encore intéressant de faire réagir l'ammoniaque à 140°, sur le chlorure irido-chloro-dipyridino-1,6-triammonié, pour voir si on pourrait obtenir le dérivé hexasubstitué, c'est-à-dire le chlorure irido-dipyridino-1,6-tétrammonié.

Dans cette intention, j'ai chauffé en tube scellé au bain d'huile à 140°, pendant 53 heures consécutives, 10 cm³ d'une solution aqueuse au quart de chlorure irido-chloro-dipyridino-triammonié aussi pur que possible, avec 30 cm³ d'ammoniaque concentré de densité 0,923. Après ouverture du tube, j'ai évaporé à sec la solution au bain-marie pour chasser l'alcali en excès, j'ai repris le résidu par 5 cm³ d'eau chaude et fait cristalliser ; j'ai obtenu un produit très blanc bien cristallisé. Les eaux-mères concentrées à nouveau ont précipité par l'alcool fort, ce

qui a redonné une nouvelle quantité de produit. Le rendement est presque théorique.

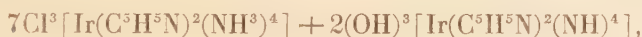
Le produit desséché à 115° pendant 3 heures a perdu 12,39 % d'eau ; soumis alors à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

- I. Substance : 0,2411 ; Ir, 0,0921 ; ClAg, 0,1560 ;
- II. Substance : 0,1406 ; ClAg (du chlore ionisé), 0,0916 ;
Trouvé % : Ir, 38,19 ; Cl total, 15,99 ; Cl ionisé, 16,10.

Ces pourcentages correspondent à la formule :



on peut interpréter cette formule compliquée en l'écrivant :



c'est-à-dire que les 7/9 du produit de la réaction sont à l'état de trichlorure irido-dipyridino-tétrammonié, tandis que les 2/9 restant existent à l'état de base irido-dipyridino-tétrammoniée ; on s'explique alors, de cette façon, les pourcentages imprévus de l'analyse, puisque ceux que l'on obtient avec la formule précédente s'en rapprochent de très près :

Ir, 37,57 ; Cl total, 16,10 ; Cl ionisé, 16,10 ;

j'ai pensé qu'il serait facile d'obtenir le trichlorure hexa-substitué exempt de base, simplement en traitant le produit de la réaction, par une petite quantité d'acide chlorhydrique.

Dans une seconde expérience réalisée de la même façon que la première, j'ai fait subir au résidu d'évaporation le traitement suivant : j'ai repris ce résidu par 5 cm³ d'eau et évaporé de nouveau à sec, pour être absolument certain d'avoir chassé la totalité de l'ammoniaque en excès, puis sur le nouveau résidu, j'ai ajouté 10 cm³ d'une solution au 1/10^e d'acide chlorhydrique pur ; j'ai encore évaporé à sec et maintenu ensuite pendant 3 heures le cristallisateur à 100°, pour chasser les dernières traces d'acide ; j'ai

repris le résidu par 20 cm³ d'eau, filtré pour séparer la silice et concentré lentement jusqu'à cristallisation ; j'ai recueilli sur l'essoreuse un beau corps cristallin blanc, que j'ai lavé à l'alcool, puis à l'éther. Les eaux-mères concentrées légèrement, sont précipitées par l'alcool fort. Le rendement atteint 90 % environ.

Ce nouveau produit desséché à 115° pendant 3 heures a perdu 10,03 % d'eau ; (le calcul pour 3H²O exige 9,3 %). Le corps anhydre soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

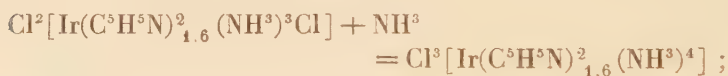
I. Substance : 0,2260 ; Ir, 0,0831 ; ClAg, 0,1911 ;

II. Substance : 0,1588 ; ClAg (du chlore ionisé), 0,1329 ;

Trouvé % : Ir, 36,76 ; Cl total, 20,88 ; Cl ionisé, 20,65 ;

Calculé % : Ir, 36,74 ; Cl total, 20,24 ; Cl ionisé, 20,24,

pour Cl³[Ir(C⁵H⁵N)_{2,6}(NH³)⁴]. J'ai donc obtenu le chlorure irido-dipyridino-1.6-tétrammonié, dont la formation peut s'exprimer par l'équation :



Propriétés. — Le chlorure irido-dipyridino-1.6-tétrammonié se présente sous forme de prismes obliques absolument blancs, cristallisant avec 3 molécules d'eau ; l'alcool fort et l'éther + alcool le précipitent de sa solution aqueuse ; au point de vue chimique, il se différencie du chlorure irido-chloro-dipyridino-triammonié qui sert à le préparer, du fait qu'il précipite immédiatement le ferricyanure de potassium, sous l'aspect de petits cristaux jaunes monocliniques (réaction propre aux dérivés hexasubstitués). En outre, il présente les autres réactions propres aux dérivés pyridino-ammoniés étudiés dans ce travail. C'est ainsi que l'acide picrique donne avec sa solution, un précipité jaune mal cristallisé ; le bichromate de potassium, un précipité brun amorphe ; le chlorure et l'iodure mercurique, des précipités légèrement jaunes cristallisés en globules ; l'iodure de sodium et le

bromure de sodium, des précipités immédiats blancs d'iodure et de bromure de base cristallisés en prismes monocliniques.

On pourrait aisément préparer à l'aide de ce chlorure toute la série des sels, mais je n'ai pas entrepris ce travail.

CHAPITRE III

SÉRIE CIS (1.2)

Action de l'ammoniaque à 100°, sur l'irido-dipyridino-tétrachlorure de potassium cis.

Pour la réaction de l'ammoniaque sur les dérivés dipyridinés cis, il vaut mieux se servir du sel de potassium ; c'est pourquoi j'ai transformé le sel de pyridine (1) orangé, en sel de potassium comme pour l'isomère rouge, en déplaçant la pyridine par la potasse.

Dans quatre tubes scellés identiques, j'ai introduit successivement :

Sel orangé de potassium	5 gr.
Eau	10
Ammoniaque ($d=0,9231$)	30 cm ³ ,

traitant de la sorte 20 grammes de sel orangé. Au préalable, j'avais fait dissoudre les 5 grammes de sel orangé dans les 10 cm³ d'eau, mais, après addition de l'ammoniaque et refroidissement, j'ai constaté qu'il y avait au fond de chacun des tubes une assez grande quantité de sel cristallisé. Cela n'avait rien d'étonnant puisque, à température ordinaire, il faut 28 parties d'eau pour dissoudre 1 partie de sel orangé, tandis que dans les tubes, les proportions sont différentes : 8 parties de liquide pour 1 partie de sel orangé.

Le premier effet du chauffage est de donner une solu-

(1) Le sel de pyridine a été préparé en suivant le procédé indiqué par M. DELÉPINE, *Ann. de Chim.* [9], t 19, p. 15, 1923.

tion complète du sel orangé, plus soluble à chaud, solution indispensable d'ailleurs pour la bonne conduite de l'expérience. Au bout d'une heure de chauffage au bain-marie bouillant, la solution de sel orangée était totale.

Après 10 heures de chauffage, j'ai remarqué la présence d'un léger dépôt orangé dans le fond de chaque tube, surmonté d'un liquide franchement orangé.

De la 10° à la 30° heure, le dépôt cristallin orangé a augmenté de façon continue, toutefois très légèrement, sans que le liquide surnageant changeât de couleur. Enfin de la 30° à la 50° heure de chauffage, le dépôt cristallin, n'augmente plus, mais le liquide surnageant orangé diminue progressivement de teinte pour donner un liquide jaune pâle sans atteindre la décoloration totale.

Ayant ouvert les tubes, j'ai obtenu par essorage, d'une part, un léger dépôt cristallin, d'autre part, un liquide jaune clair d'odeur fortement ammoniacale.

Dépôt. — J'ai obtenu 1 gr. 440 d'un **corps A** orangé, nettement cristallisé. Ce produit, insoluble dans l'eau froide, est très peu soluble à l'ébullition, ce qui explique bien qu'il se soit déposé dans les tubes au cours de l'expérience : (Rendement : 8,50 %).

Liquide surnageant le dépôt. — Ayant concentré le filtrat jaune pâle au bain-marie, pour chasser l'ammoniaque en excès, cette première concentration au 1/3 du volume initial a donné, au bout de 48 heures, un dépôt cristallin orangé de constitution peu homogène et de teinte sensiblement plus accentuée que celle du dépôt recueilli dans les tubes. C'est un mélange du corps A et d'un autre B plus soluble ; j'ai traité ce mélange (1 gr. 70) par 10 parties d'eau bouillante en essorant rapidement. J'ai obtenu de cette façon : d'une part, sur l'essoreuse, 0,270 d'un corps orangé pâle, bien cristallisé, nettement identique par son aspect physique et ses propriétés chimiques au corps A déposé dans les tubes, d'autre part,

en solution et par concentration au $\frac{1}{3}$ de son volume, 1 gr. 350 d'un **corps B** orangé, d'apparence amorphe, mais montrant cependant au microscope une cristallisation confuse globulaire.

En poussant plus loin la concentration des eaux-mères, j'ai obtenu une nouvelle quantité du corps B, que j'ai fait recristalliser dans 10 parties d'eau; j'ai obtenu par refroidissement 1 gr. 70 de produit toujours mal cristallisé, soit en tout 15 %.

Après cette deuxième séparation, les eaux-mères renfermaient, outre divers autres produits de la réaction, une assez forte proportion de chlorure de potassium (2 gr. 80) ayant pris naissance au cours de l'expérience.

Pour m'en débarrasser, j'ai additionné ces eaux-mères d'alcool fort en excès; le chlorure de potassium insoluble dans l'alcool s'est séparé en majeure partie; j'en ai recueilli par un essorage rapide, 2 grammes environ, soit plus des $\frac{2}{3}$. Par calcination d'une petite quantité, j'ai constaté qu'il n'avait pas sensiblement entraîné de sels d'iridium.

Les eaux-mères alcooliques légèrement concentrées ont laissé déposer 1 gramme d'un **produit C**, blanc, très soluble, présentant au microscope une structure nettement cristalline; les eaux-mères, concentrées de nouveau au bain-marie et traitées par l'alcool de la même façon, ont redonné 0 gr. 500 du corps C. Comme l'alcool aurait pu précipiter en même temps les dernières traces de chlorure de potassium existant encore, j'ai fait recristalliser dans l'eau la totalité du corps C, très lentement, sous la cloche à vide sulfurique, et j'ai obtenu de très beaux cristaux légèrement jaunes (Rendement : 7 %).

Si l'on concentre les nouvelles eaux-mères et qu'on les traite par l'alcool fort, on n'obtient plus de corps C, ni d'autre corps cristallisé; il reste cependant encore plus de 10 grammes de combinaisons iridiées dissoutes.

On arrive à un stade où la solution très concentrée précipite par l'alcool à 95° en une masse gluante de couleur orangée, collant aux parois du cristalliseur, s'attachant

à l'agitateur, dont il n'est pas possible de tirer partie ; une plus grande quantité d'alcool dissout toute la masse.

Toutefois, ayant laissé cette solution orangée en observation dans un cristalliseur non couvert, j'ai remarqué que, peu à peu, par suite d'une évaporation très lente à l'air libre, il se déposait un **produit D**, orangé pâle, non cristallisé, mais solide ; au bout d'une dizaine de jours, j'ai récolté 1 gr. 500 environ de ce produit (Rendement 7,50 % environ).

Si on évapore à sec les dernières eaux-mères, on obtient une pellicule sèche jaune orangée transparente, recouvrant le fond du cristalliseur, ressemblant à une couche de colophane ; ainsi desséché, ce **produit E** se pulvérise facilement, c'est donc un corps amorphe.

J'ai tenté alors de préparer le chloromercurate de la base amorphe E, impossible à obtenir cristallisée. Ce procédé, qui avait très bien réussi dans le traitement des eaux-mères, provenant de l'action de l'ammoniaque à 100° sur l'irido-pyridino-pentachlorure de potassium (chapitre I), se présentait de nouveau comme un excellent moyen d'obtenir la base en question.

Mais le chloromercurate de couleur orangé jaune, bien que cristallisé, a redonné après décomposition par l'hydrogène sulfuré, le même produit orangé E toujours amorphe.

J'ai tenté alors un dernier essai : j'ai introduit dans un tube scellé une autre fraction des dernières eaux-mères, avec 20 grammes d'ammoniaque de densité 0,923 ; j'ai chauffé le tube au bain-marie bouillant, pendant 43 heures, dans l'espoir d'obtenir un produit cristallisé. Pendant ce long chauffage, j'ai examiné toutes les 10 heures les progrès de la réaction ; je n'ai rien remarqué de particulier, ni formation d'un dépôt, ni diminution sensible de la teinte du contenu du tube ; après ouverture du tube et évaporation au bain-marie du liquide ammoniacal, je suis retombé sur le produit E, amorphe, orangé, impossible à obtenir cristallisé.

Mais comme après tous ces traitements, le produit E

amorphe était sensiblement pur et privé de toutes traces de chlorure de potassium, je l'ai analysé tel quel, ainsi que l'on verra un peu plus loin (Rendement : 45 à 50 %).

Corps A. — Avant de soumettre ce corps à l'analyse je me suis livré à plusieurs essais capables de donner quelques indications sur sa constitution.

Le produit, nettement insoluble dans l'eau à 15°, est cependant un peu soluble dans l'eau bouillante, ce qui a fait penser à un complexe de complexe, dans lequel il était indiqué de rechercher si le radical iridique cis : $[\text{Ir}^{\text{IV}}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]$ avait persisté.

M. DELÉPINE a indiqué que l'acide nitrique, employé comme agent d'oxydation, donnait de bons résultats. J'ai dissous une petite quantité du corps A, dans 1 cm³ d'acide nitrique pur ; après une minute d'ébullition, l'acide prend vite une coloration rouge brun ; il transforme l'iridium trivalent en iridium tétravalent, libérant de la sorte le radical acide, à l'état de chlorure iridique dipyridiné (1).

La solution nitrique rouge brun, évaporée rapidement au bain-marie bouillant dans un cristalliseur plat et examinée au microscope polarisant, laisse percevoir très nettement de petites aiguilles et de petits losanges fortement dichroïques, verts et roses ; par rotation du polariseur, les cristaux deviennent alternativement verts et roses ; or cette dernière propriété caractérise absolument le chlorure iridique dipyridiné cis $[\text{Ir}^{\text{IV}}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]$.

Certain d'avoir affaire à un complexe de complexe, de radical acide déterminé, j'ai procédé à l'analyse du corps A.

Le produit, desséché à l'étuve à 115° pendant 3 heures, perd 0,49 % d'eau ; on peut dire qu'il est sensiblement anhydre.

L'analyse faite sur le sel desséché a donné les résultats suivants :

(1) M. DELÉPINE : *Ann. de Chim.* [9], t.19, p. 27-29, 1923.

- I. Substance : 0,3014 ; Ir, 0,1314 ; ClAg, 0,2914 ;
 Trouvé % : Ir, 43,59 ; Cl, 23,89.
- II. Substance : 0,2745 ; Ir, 0,1176 ; ClAg, 0,2657 ;
 Trouvé % : Ir, 42,84 ; Cl, 23,92.

On peut supposer plusieurs relations, la base unie au radical acide, pouvant être mono, bi ou trivalente. J'ai tout d'abord pensé, comme c'était naturel d'ailleurs, avoir obtenu un des trois complexes dipyridinés di, tri ou tétrammonié, dont la composition a été indiquée au chapitre II, page 28 ; on a vu qu'ils contenaient % : Ir, 40,68 et Cl, 22,41 ; ces pourcentages s'éloignent beaucoup de ceux des analyses ci-dessus et par conséquent le corps A ne saurait être un complexe de complexe dipyridino-ammonié. J'ai supposé que l'ammoniaque, réagissant pendant 50 heures à 100° sur le sel orangé, aurait chassé une molécule de pyridine, voire même deux et donné un complexe de complexe pyridino-ammonié ou simplement ammonié. Dans le petit tableau suivant, j'ai porté les pourcentages en iridium et chlore de quatre d'entre eux, c'est-à-dire les complexes de complexes pyridino-tri, tétra et pentammonié, ainsi qu'un complexe de complexe chloro-pentammonié.

	Ir	Cl
I. $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4][\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^3\text{Cl}^2]$	43,54	23,98
II. $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^4\text{Cl}]$	42,55	23,43
III. $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]^3[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^5]$	42,06	23,17
IV. $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]^2[\text{Ir}(\text{NH}^3)^5\text{Cl}]$	44,57	24,55

On voit immédiatement que c'est le complexe de complexe I, c'est-à-dire le dérivé pyridino-triammonié qui correspond le mieux aux chiffres de l'analyse. Il semble donc que le corps A, peu soluble, déposé dans les tubes, n'est autre que le complexe de complexe I,



soit l'irido-dipyridino-tétrachlorure irido-dichloro-pyridino-triammonié.

Essais de dédoublement. — Comme dans le cas des complexes dérivés de l'isomère rouge : $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]\text{Na}$, il était logique de penser qu'avec certains oxydants, on pouvait réussir le dédoublement des complexes de complexes dérivés de l'isomère orangé (cis), de manière à obtenir, d'une part, la base et d'autre part, le radical iridique dipyridiné cis : $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]$. Ces essais ont donné un résultat négatif.

a) *Oxydation par l'acide nitrique concentré.* — Après l'expérience d'identification du radical acide

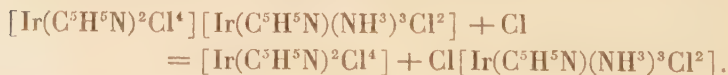


j'ai cherché à obtenir les sels de la base ; il suffisait de reprendre le contenu du cristalliseur par 5 cm³ d'eau, de filtrer pour séparer le chlorure iridique dipyridiné insoluble, et de concentrer le filtrat pour obtenir le nitrate de base. Mais, après concentration, il reste dans le cristalliseur une pellicule amorphe, gluante, dont on ne peut tirer parti.

J'ai essayé ensuite de transformer le nitrate amorphe en chlorure, au moyen de l'eau régale ; mais cette fois, j'ai obtenu, après concentration, un dépôt brun noir, amorphe.

b) *Oxydation par l'eau de chlore.* — Dans un petit mortier, j'ai introduit 50 milligrammes de complexe avec 5 cm³ d'eau de chlore récente ; j'ai agité rapidement. Au début et au fur et à mesure de l'oxydation, la poudre orangée est passée peu à peu au violet franc, indiquant par cette teinte la formation du chlorure iridique cis.

Je pouvais espérer avoir obtenu la réaction suivante :



Malheureusement, au bout d'une dizaine de minutes, j'ai constaté que le chlorure iridique dipyridiné, qui avait pris naissance, se décolorait progressivement et se dissolvait à nouveau, ce qui rendait cet essai absolument négatif.

c) *Essai de dédoublement par double décomposition au moyen du chlorhydrate de pyridine.* — Cet essai a été effectué, bien qu'il fut probable que le résultat en serait négatif, en raison de la trop grande solubilité du sel de pyridine orangé (1) ; en fait, le sel complexe reste intact.

Propriétés. — L'irido-dipyridino-tétrachlorure irido-dichloro-pyridino-triammonié cis cristallise anhydre en très petits prismes monocliniques bien constitués, de couleur orangé jaune (*Code des couleurs*, 161-156). Il est insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la soude concentrée, soluble au contraire dans la pyridine, le chlorhydrate de pyridine et dans l'acide nitrique concentré qu'il colore en brun violacé. Sa constitution reste hypothétique, en raison des insuccès de dédoublement.

Corps B. — Dans le but de déterminer si ce corps, plus soluble que le précédent, était aussi un complexe de complexe, j'en ai oxydé une petite quantité (0 gr. 050) avec un peu d'acide nitrique pur (1 cm³) ; après ébullition et concentration de la solution acide devenue brune, j'ai obtenu les cristaux caractéristiques du chlorure iridique dipyridiné cis : $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]$.

Le produit B, desséché à 120°, 3 heures, a perdu 4,41 % d'eau, ce qui correspond à 5 molécules d'eau (4,67) pour la formule indiquée ci-dessous.

L'analyse faite sur le sel desséché a donné les résultats suivants pour deux préparations différentes :

I. Substance : 0,1972 ; Ir, 0,0821 ; ClAg, 0,1795 ;
Trouvé % : Ir, 41,63 ; Cl, 22,49.

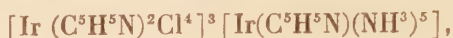
II. Substance : 0,1926 ; Ir, 0,0812 ; ClAg, 0,1828 ;
Trouvé % : Ir, 42,15 ; Cl, 23,41.

Ici encore, d'après les pourcentages de l'analyse, il faut supposer que le long chauffage de l'expérience ait déplacé une molécule de pyridine, pour donner naissance

(1) M. DELÉPINE : *Ann. de Chim.* [9], t. 19, p. 17, 1923.

à un complexe de complexe à radical basique pyridino-ammonié.

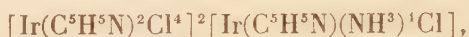
On voit tout de suite, d'après les tableaux relatés un peu plus haut, que, parmi les complexes de complexes pyridino-ammoniés, c'est le complexe III



qui correspond le mieux aux résultats de l'analyse, avec les pourcentages suivants en iridium et en chlore :

Ir, 42,06 ; Cl, 23,17.

Mais le complexe de complexe II :



quoique, s'éloignant davantage des pourcentages de l'analyse, s'en rapproche toutefois suffisamment

(Ir, 42,55 ; Cl, 23,43)

pour apporter, dans l'établissement de la formule du corps B, une indécision assez regrettable.

Heureusement, j'ai préparé par synthèse le complexe de complexe II et j'ai remarqué que ce corps, de coloration orangée très accentuée, est beaucoup moins soluble dans l'eau à 15° (1 partie dans 1500 parties d'eau environ), que le produit B analysé (1 partie dans 100 parties d'eau à 15°).

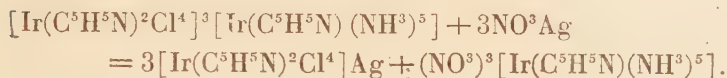
Il semble donc que le corps B n'est autre que le complexe de complexe irido-dipyridino-tétrachlorure irido-pyridino-pentammonié :



Essais de dédoublement. — J'ai essayé de dédoubler ce complexe de complexe, pour obtenir, d'une part, le chlorure iridique cis et d'autre part, le chlorure de base : $\text{Cl}^3[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^5]$, mais plusieurs essais tentés avec l'acide nitrique, l'eau de chlore, le chlorhydrate de pyridine, ont donné des résultats également négatifs.

Toutefois, j'ai encore essayé de dédoubler le complexe de complexe B au moyen du nitrate d'argent ; théori-

quement le nitrate d'argent doit donner avec la solution de complexe de complexe, la double décomposition représentée par l'équation suivante :



J'espérais recueillir le sel d'argent jaune pâle qui précipite, sur un double filtre taré, et sa simple pesée eut pu démontrer combien il y avait de radicaux acides dans la molécule. Malheureusement, la double décomposition n'est pas totale ; au contact du nitrate d'argent, le complexe de complexe se décompose progressivement de jour en jour, si bien que pratiquement, il est impossible de rassembler la totalité du sel d'argent.

Cet essai pondéral n'a donc pas donné le moindre renseignement valable. J'ai donc dû m'en tenir à la simple analyse du complexe de complexe B, pour l'établissement de sa formule ; la constitution de ce complexe de complexe reste donc également hypothétique.

Propriétés. — L'irido-dipyridino-tétrachlorure irido-pyridino-pentammonié cis se présente à l'œil nu sous un aspect amorphe ; mais, vu au microscope, il se présente en globules orangés (*Code des couleurs*, 156) ayant assez d'analogie avec une culture de levures. Il cristallise avec 5 molécules d'eau, enfin il est soluble dans l'eau bouillante, assez soluble également dans l'eau à 15° (1 partie pour 100 parties d'eau environ) et dans les acides.

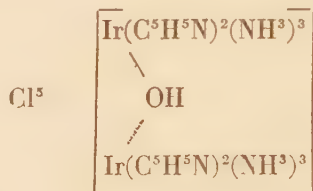
Corps C. — Ce corps, cristallisé en superbes prismes d'apparence tricliniques, desséché à l'étuve à 115° pendant 3 heures, a perdu 5,07 % d'eau, ce qui correspond à 3 molécules d'eau de cristallisation (5,13 %) pour la formule adoptée plus bas.

Les dosages de chlore total et d'iridium ont été effectués sur le sel desséché ; en outre, j'ai fait sur le sel non desséché des dosages de chlore ionisé, que j'ai rapportés

par le calcul au produit sec. Les résultats ont été les suivants :

- I. Substance : 0,2003 ; Ir, 0,0760 ; ClAg, 0,1443.
 II. Substance : 0,1498 ; Ir, 0,0574 ; ClAg, 0,1100.
 III. Substance : 0,2124 ; Ir, 0,0819 ; ClAg, 0,1542.
 IV. Substance : 0,1060 ; ClAg du chlore ionisé, 0,0730.
 V. Substance : 0,0680 ; ClAg du chlore ionisé, 0,0465.

Je fus très étonné dès la première analyse de ne plus trouver le rapport $\text{Cl}^3 : \text{Ir}$, mais $\text{Cl}^5 : \text{Ir}^2$. Les résultats conduisent, en effet, nettement à la formule :



En effet, on a :

Calculé % : Ir, 38,67 ; Cl total, 17,77 ; Cl ionisé, 17,76 ;
 Trouvé % : (I) Ir, 37,94 ; Cl total, 17,80 ; (IV) Cl^- , 17,87 ;
 (II) Ir, 38,31 ; Cl total, 18,09 ; (V) Cl^- , 17,78 ;
 (III) Ir, 38,55 ; Cl total, 17,93.

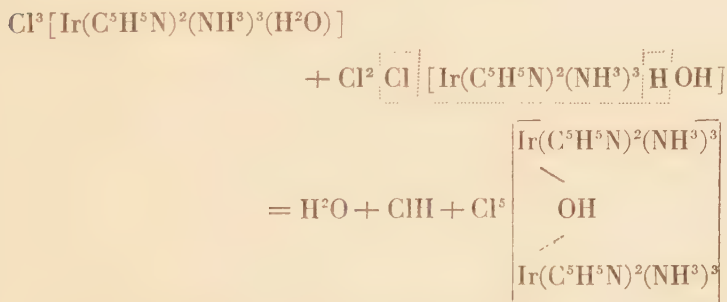
Toutefois, au lieu d'un OH servant de liaison entre les deux résidus iridiés, on pourrait supposer un NH^2 ; les résultats analytiques relatifs au chlore et à l'iridium seraient presque identiques. Il était donc indispensable de déterminer par un dosage d'azote, si le rôle de liaison, dans la formule condensée, était tenu par un hydroxyle, ou par un groupement aminogène.

Ce dosage, effectué par la méthode générale de DUMAS sur le produit desséché, a donné les résultats suivants :

Substance : 0,1873 ; N, 0,02683 ;
 Trouvé % : N, 14,38 ;
 Substance : 0,1723 ; N, 0,02361 ;
 Trouvé % : N, 13,70.

Comme la première formule renferme 10 atomes d'azote, soit : 14,01 %, et la seconde 11 atomes, soit : 15,43, la formule est donc celle du corps hydroxylé, comme je l'avais d'abord pensé.

La formation de ce corps peut s'expliquer théoriquement et très simplement : comme dans le cas de l'isomère rouge dipyridiné (chapitre II), l'action de l'ammoniaque à 100°, pendant 50 heures, sur l'isomère orangé dipyridiné, aura donné d'abord le chlorure irido-dipyridino-aquo-triammonié : $\text{Cl}^3[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3(\text{H}^2\text{O})]$; puis par suite de ce chauffage prolongé, deux molécules de ce chlorure aquo se sont soudées entre elles par l'intermédiaire d'un hydroxyle ; la première perd sa molécule d'eau dissimulée, tandis que la seconde perd une molécule d'acide chlorhydrique, formée aux dépens de l'hydrogène de la molécule d'eau dissimulée, et de l'un des 3 atomes de chlore ionisé. Après cette double perte, l'hydroxyle a servi de trait d'union entre les deux chlorures pour donner le complexe condensé :



On connaît d'ailleurs des exemples identiques et, dans la chimie des complexes, ces formules condensées se retrouvent assez fréquemment.

Propriétés. — Le chlorure irido-dipyridino-triammonié-hydroxy-irido-dipyridino-triammonié *cis* cristallise en gros prismes tricliniques, jaune très clair (*Code des couleurs* : 221), avec 3 molécules d'eau.

Ce chlorure est très soluble, il se dissout dans 2 ou

3 parties d'eau à 15° ; sa solution concentrée précipite par l'alcool fort et par le mélange d'éther et d'alcool.

Le bichlorure et le biiodure de mercure, l'acide picrique, le bichromate de potassium le précipitent, mais tous ces précipités sont amorphes.

L'iodure et le bromure de sodium, le ferricyanure de potassium, le chlorure de platine ne donnent rien.

Enfin le sel rouge de potassium donne, avec une solution du corps C, un louche constitué par un précipité amorphe rose peu abondant ; le sel orangé de potassium se comporte de même en donnant un précipité amorphe orangé également très peu abondant.

Corps D. — J'ai d'abord déterminé par un essai préliminaire que j'avais affaire à un complexe de complexe. En effet, d'une part, avec le nitrate d'argent, j'ai obtenu le sel jaune d'argent ; d'autre part, par oxydation avec l'acide nitrique et évaporation au bain-marie de la solution acide, j'ai recueilli le chlorure iridique dipyridiné cis, avec son dichroïsme caractéristique.

Le produit D, desséché 2 heures à 120°, a perdu 5 % d'eau, ce qui correspond à une molécule et demie d'eau de cristallisation (5,11 %) pour la formule établie un peu plus bas.

L'analyse du produit sec a donné les résultats suivants :

Substance : 0,2943 ; Ir, 0,1200 ; ClAg, 0,2731 ;

Trouvé % : Ir, 40,77 ; Cl, 22,93 ;

Substance : 0,2505 ; Ir, 0,1016 ; ClAg, 0,2237 ;

Trouvé % : Ir, 40,55 ; Cl, 22,07 ;

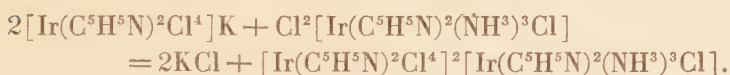
Calculé % : Ir, 40,68 ; Cl, 22,41,

pour la formule $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)\text{Cl}^3]$.

J'ai cherché à dédoubler le complexe de complexe D, en ses radicaux constituants, de façon à obtenir, d'une part, le chlorure iridique et d'autre part, la base, dont la connaissance m'eût permis de déterminer, avec exactitude, la formule développée du corps analysé.

Les essais, auxquels je me suis livré avec l'acide nitrique, l'eau de chlore, ou par double décomposition avec le nitrate d'argent, ont donné des résultats négatifs, absolument comme pour les autres complexes de complexes, issus de cette expérience.

Mais heureusement, on verra plus loin que le corps, amorphe orangé très soluble E, obtenu par concentration des dernières eaux-mères, n'est autre que le chlorure irido-chloro-dipyridino-triammonié *cis* de formule : $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3\text{Cl}]$; or, si on précipite une solution de ce chlorure par quelques gouttes d'une solution concentrée d'irido-dipyridino-tétrachlorure de potassium *cis*, on reproduit synthétiquement un complexe de complexe de la série *cis*, présentant des caractères physiques et chimiques absolument identiques à ceux qu'on observait avec le corps D, dont nous ne connaissons que la formule brute :



Je puis donc maintenant dire avec certitude que le complexe de complexe D n'est autre que l'irido-dipyridino-tétrachlorure irido-chloro-dipyridino-triammonié *cis* : $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{NH}^3)^3\text{Cl}]$.

Propriétés. — Ce complexe renferme une molécule et demie d'eau ; il se présente sous l'aspect d'une poudre orangé jaune (*Code des couleurs* : 161), amorphe, soluble dans l'eau à 15°, mais surtout dans l'eau chaude (1 partie dans 2 parties d'eau bouillante).

L'alcool ne le précipite pas de ses solutions aqueuses, mais tendrait à l'agglutiner en une masse visqueuse.

Corps E. — On a vu que malgré tous les essais tentés, il n'a pas été possible de tirer des dernières eaux-mères, un corps de consistance solide ; toutefois le corps amorphe orangé E, existant en assez grande quantité, et se présentant sous des apparences de pureté satisfaisante, je l'ai

soumis à l'analyse après dessiccation à l'étuve à 115°, pendant 3 heures, dans une nacelle tarée.

Le produit a perdu du fait de cette dessiccation : 3,27 % d'eau.

L'analyse du produit desséché a donné les résultats suivants :

Substance : 0,6519 ; Ir, 0,2493 ; ClAg, 0,5490 ;

Trouvé % : Ir, 38,24 ; Cl, 20,81 ;

Calculé % : Ir, 37,96 ; Cl³, 20,81,

pour la formule $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_{1,2}^2(\text{NH}^3)^3\text{Cl}]$.

En outre, j'ai voulu doser le chlore ionisé ; la constitution attribuée à ce sel, est telle que le nitrate d'argent aurait dû précipiter les 2/3 de son chlore ; mais quand j'ai entrepris ce dosage, le chlorure d'argent formait un précipité laiteux que je n'ai pu réussir à rassembler convenablement. D'ailleurs, ce n'est pas un cas unique de ce genre, M. DELÉPINE au cours de ses travaux a déjà rencontré cette difficulté (1).

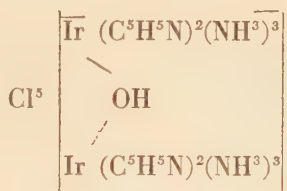
Propriétés. — Le chlorure irido-chloro-dipyridino-triammonié de la série cis, se présente sous l'aspect d'une masse cornée orangée, ressemblant à de la colophane. Si on le réchauffe légèrement, on obtient de nouveau une masse pâteuse, gluante, collant aux doigts, qui se durcit peu à peu, en épousant la forme du récipient, dans lequel elle est contenue. Ce chlorure est le plus soluble que j'ai obtenu ; l'alcool fort ne le précipite pas de ses solutions, mais le rassemble en une masse visqueuse au fond du cristalliseur ; le bichlorure et le biiodure de mercure donnent avec sa solution aqueuse des précipités amorphes légèrement jaunes ; l'acide picrique et le bichromate de potassium donnent aussi des précipités amorphes, le premier jaune, le second brun ; par contre, l'iodure de sodium, le bromure de sodium, le ferri-cyanure de potassium ne donnent rien.

(1) M. DELÉPINE : *Ann. de Chim.* [9], t. 19, p. 174, 1923.

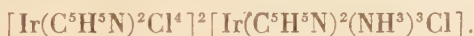
Enfin, il serait facile d'obtenir avec ce chlorure, de très nombreux sels, mais je n'ai pas cru utile de renouveler ici la préparation de quelques-uns d'entre eux, comme dans le chapitre I et II.

En résumé, l'action de l'ammoniaque à 100° sur l'irido-dipyridino-tétrachlorure de potassium cis, est remarquable par la série des dérivés auxquels elle conduit, puisque l'on obtient en effet cinq substances au moins, dont trois sont bien caractérisées; ce sont :

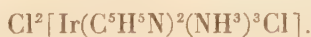
C. Un chlorure hydroxy-bis irido-dipyridino-1.2-triammonié



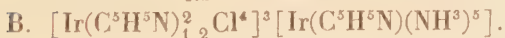
D. Un irido-dipyridino-1.2-tétrachlorure irido-chloro-dipyridino-triammonié



E. Un dichlorure irido-chloro-dipyridino-1.2-triammonié



Les deux autres complexes de complexes isolés, restent de constitution douteuse en raison de l'impossibilité de l'extraction des chlorures constituants; ce sont :



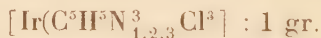
CHAPITRE IV

Action de l'ammoniaque à 100° sur l'irido-tripyrindino- 1.2.3-trichlorure.

Il était encore intéressant de faire réagir l'ammoniaque en tube scellé à 100°, sur un des irido-tripyrindino-trichlorures, l'isomère 1.2.3, sel bien défini, étudié par M. DELÉPINE (1).

Ce complexe de couleur jaune, bien cristallisé, n'est pas soluble dans l'eau à froid, et cette solubilité n'est guère plus accentuée au contact de l'eau bouillante ; toutefois, on constate malgré tout, que le liquide filtré bouillant précipite légèrement par refroidissement, indice d'une très faible solubilité. Cependant, il n'était pas impossible d'obtenir des résultats intéressants, en faisant réagir l'ammoniaque concentré en tube scellé sur ce complexe, puisque par suite de sa dissolution progressive à 100°, je pouvais espérer préparer de nouveaux complexes irido-tripyrindino-ammoniés.

J'ai donc introduit dans un tube scellé :



ammoniaque (densité 0,923) : 30 cm³.

J'ai chauffé ce tube au bain-marie bouillant pendant 56 heures consécutives. Au cours de ce chauffage, je n'ai remarqué à aucun moment un début de réaction ; toujours j'ai constaté la présence du dépôt jaune du sel tri-

(1) M. DELÉPINE : *Ann. de Chim.* [9], t. 19, p. 174, 1923.

pyridiné, surmonté de la solution ammoniacale. Tout au plus, ai-je pu apercevoir sur les parois du tube, un léger dépôt de tripyridino provenant de sa dissolution en petite quantité à 100° et de sa précipitation par refroidissement. Ayant ouvert le tube, j'ai séparé par essorage la matière insoluble, soit 96 % du produit initial ; le produit desséché à l'étuve à 115°, pendant 3 heures, perd seulement 0,22 % de son poids ; il a fourni les résultats suivants :

Substance : 0,3500 ; Ir, 0,1268 ; ClAg, 0,2823 ;
Trouvé % : Ir, 36,22 ; Cl, 19,91 ;
Calculé % : Ir, 35,99 ; Cl, 19,83, pour $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^3\text{Cl}^3]$.

On retrouve donc le corps initial. Ces résultats mettent en évidence la grande solidité de la molécule de l'irido-tripyrindino-trichlorure, puisqu'elle est sortie intacte de ce long chauffage. Il y avait tout au plus 4 % de substance passée en solution ; en évaporant celle-ci, j'ai même constaté que c'était toujours du produit initial, caractérisé par sa solubilité dans le chloroforme.

CHAPITRE V

Préparation synthétique et étude de quelques complexes de complexes, dérivés de l'irido-dipyridino-tétrachlorure de potassium trans (série rouge) et de quelques autres issus de l'irido-dipyridino-tétrachlorure de potassium cis (série orangée).

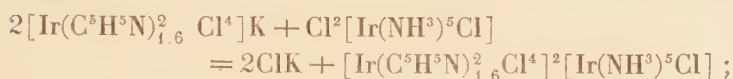
Avec les divers chlorures de bases obtenus au cours de ce travail, il était facile de préparer quelques complexes de complexes de synthèse, et d'étudier leurs propriétés parallèlement dans la série rouge et dans la série orangée. Ces combinaisons ont été surtout préparées en vue de les comparer à quelques-uns des complexes obtenus au cours du travail précédent ; elles sont, en général, peu solubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

I. Série rouge (1.6).

A. *Irido-dipyridino-1.6-tétrachlorure irido-chloro-pentammonié* : $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]^2[\text{Ir}(\text{NH}^3)^5\text{Cl}]$.

Pour préparer ce complexe, on fait simplement réagir une solution d'irido-dipyridino-tétrachlorure de potassium rouge $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]\text{K}$, sur une solution aqueuse de chlorure irido-chloro-pentammonié : $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{NH}^3)^5\text{Cl}]$; on emploie des quantités calculées de sel rouge de potassium et de chlorure de base, soit pour la préparation de 1 gramme de complexe, 0,819 du premier, et 0,295 du

second ; on mélange les solutions et concentre au bain-marie à moitié ; on laisse refroidir, le complexe précipite, on le recueille sur une essoreuse. Rendement : 74 %. La réaction s'exprime par une équation telle que la suivante et il en serait de même pour les autres préparations.



ce complexe cristallise en prismes monocliniques très nets, rouge orangé (*Code des couleurs* : 66-67), solubles dans 800 parties d'eau bouillante, encore moins solubles dans l'acide chlorhydrique.

B. *Irido-dipyridino-1.6-tétrachlorure irido-chloro-pyridino-tétrammonié* :



On l'obtient comme les précédents en traitant une solution aqueuse de chlorure $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^4\text{Cl}]$, par une solution aqueuse de sel rouge dipyridiné ; on concentre au bain-marie, le complexe se dépose, on le recueille sur une essoreuse (Rendement : 87 %). Pour obtenir un gramme de complexe, on emploie 0 gr. 834 de sel rouge de potassium et 0 gr. 353 de chlorure. Le complexe de complexe obtenu, desséché à l'étuve à 120°, pendant 3 heures, n'a pas perdu d'eau, on peut dire qu'il est anhydre.

Son analyse a donné les résultats suivants :

Substance : 0,1984 ; Ir, 0,0844 ; ClAg, 0,1923 ;
 Trouvé % : Ir, 42,54 ; Cl, 23,99 ;
 Calculé % : Ir, 42,55 ; Cl, 23,43 ;

ce complexe de complexe cristallise en lamelles feutrées caractéristiques, se présentant sous le microscope avec un aspect tout à fait analogue à celui de la cholestérine ; à l'œil nu, il se présente sous les apparences d'une masse feutrée, rose pâle argentée (*Code des couleurs* : 53-C). On

peut le dissoudre dans 100 parties d'eau à l'ébullition, et dans moins encore en présence d'acide chlorhydrique.

C. *Irido-dipyridino-1.6-tétrachlorure irido-chloro-dipyridino-1.6-triammonié* :



On le prépare comme les précédents, en faisant réagir une solution aqueuse de sel rouge, sur une solution aqueuse de chlorure : $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_{1.6}^2(\text{NH}^3)^3\text{Cl}]$, soit pour obtenir 1 gramme de complexe : 0,748 du premier et 0,357 du second ; on concentre au bain-marie et essore. (Rendement : 71 %).

Ce complexe de complexe cristallise en prismes monocliniques rose pâle (*Code des couleurs* : 71), il est soluble dans 150 parties d'eau bouillante environ, plus soluble dans l'acide chlorhydrique.

Série orangée (1.2).

J'ai préparé exactement de la même façon que ci-dessus, mais toutefois en employant l'irido-dipyridino-tétrachlorure de potassium orangé, les trois complexes de complexes correspondants ; soit :

- A. $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_{1.2}^2\text{Cl}^4]^2[\text{Ir}(\text{NH}^3)^5\text{Cl}]$; rendement : 70 % ;
- B. $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_{1.2}^2\text{Cl}^4]^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^2)^4\text{Cl}]$; rendement : 80 % ;
- C. $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_{1.2}^2\text{Cl}^4]^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_{1.6}^2(\text{NH}^3)^3\text{Cl}]$; rendement : 72 % ;

je me bornerai donc à indiquer ici leurs principaux caractères :

Le premier, l'*irido-dipyridino-1.2-tétrachlorure irido-chloro-pentammonié*, cristallise en prismes monocliniques orangé jaune (*Code des couleurs* : 156), groupés

par le sommet ; il est soluble dans 100 parties d'eau bouillante environ, plus soluble dans les acides.

Le second, l'*irido-dipyridino-1.2-tétrachlorure irido-chloro-pyridino-tétrammonié* cristallise en prismes tricliniques orangé (*Code des couleurs* : 106), solubles dans 500 parties d'eau bouillante, plus solubles dans les acides.

Le troisième, l'*irido-dipyridino-1.2-tétrachlorure irido-chloro-dipyridino-1.6-triammonié*, cristallise en prismes orthorhombiques orangé (*Code des couleurs* : 141), solubles dans 200 parties d'eau bouillante, solubles légèrement dans l'alcool bouillant et dans les acides.

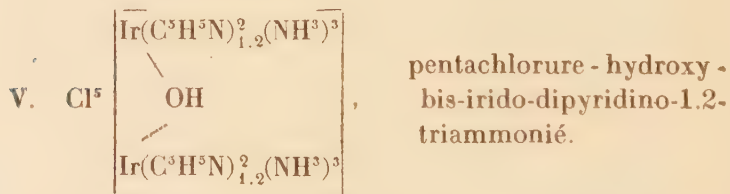
Irido-pyridino-pentachlorure irido-chloro-pyridino-tétrammonié : $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})\text{Cl}^5]^2 [\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^4\text{Cl}]$.

Si on fait réagir une solution d'irido-pyridino-pentachlorure de potassium $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})\text{Cl}^5]\text{K}^2$ sur une solution du chlorure de base: $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^4\text{Cl}]$, on obtient immédiatement un précipité chamois foncé, formé par le complexe de complexe ayant pris naissance. Ce corps est également peu soluble, 1 partie dans 300 parties d'eau bouillante environ.

CONCLUSION

J'ai obtenu au cours de ce travail, six séries de combinaisons irido-pyridino-ammoniiées, dont les chlorures répondent aux formules suivantes :

- I. $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})(\text{NH}^3)^4\text{Cl}]$, dichlorure irido-chloro-pyridino-tétrammonié.
- II. $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_{1,6}^2(\text{NH}^3)^3\text{Cl}]$, dichlorure irido-chloro-dipyridino-1.6-triammonié.
- III. $\text{Cl}^3[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_{1,6}^2(\text{NH}^3)^3(\text{H}^2\text{O})]$, trichlorure irido-dipyridino-1.6-aquo-triammonié.
- IV. $\text{Cl}^3[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_{1,6}^2(\text{NH}^3)^4]$, trichlorure irido-dipyridino-1.6-tétrammonié.



- VI. $\text{Cl}^2[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_{1,2}^2(\text{NH}^3)^3\text{Cl}]$, dichlorure irido-chloro-dipyridino-1.2-triammonié.

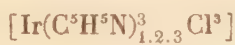
On voit que ce sont tous des chlorures au moins pentazotés, sans chlorures tétrazotés. Les expériences qui m'ont permis de les obtenir, ont été exécutées avec beaucoup de soins et recommencées plusieurs fois, ce qui m'autorise à avancer ces résultats avec certitude.

Le chlorure I a été obtenu, sans formation préalable de complexe insoluble, par action de l'ammoniaque à

100° sur un irido-monopyridino-pentachlorure. Ce fait est remarquable, parce que dans l'action de l'ammoniaque sur les deux séries dipyridinées 1.6 et 1.2, il y a presque constamment formation transitoire de complexes de complexes, résultant de double décomposition entre le ou les chlorures formés et le sel initial (voir pp. 27, 49, 52).

Cependant, les chlorures V et VI, ont été également obtenus tels quels, tout au moins après 50 heures de chauffage à 100°. Les chlorures II et III ont dû être dégagés de combinaisons complexes transitoires, qui subsistaient encore au bout de 30 heures. Grâce à cette pause dans la réaction, j'ai pu ainsi les obtenir ; il est probable, en effet, qu'à la longue ou à plus haute température, ils donneraient le chlorure IV.

Ce dernier qui représente le terme ultime de la substitution ammoniacale, n'a pu être obtenu qu'à 140° en tube scellé. Enfin le dérivé tripyridiné



n'a pu être transformé.

Ces expériences dans lesquelles la pyridine, sauf quelques cas douteux signalés (p. 17 et pp. 49, 52), a résisté des journées entières à l'expulsion par l'ammoniaque, démontrent avec quelle solidité elle est retenue dans le complexe iridié.

OBTENTION DES CHLOROSELS D'IRIDIUM A PARTIR DE DIVERS RÉSIDUS IRIDIFÈRES

L'Iridium dont je me suis servi, m'a été remis, en partie, à l'état d'iridi-hexachlorures (1) à peu près purs ; je me suis procuré le reste à partir de divers résidus, qui se trouvaient au laboratoire, résidus dont l'origine était variable, mais tous provenaient de traitements antérieurs de métaux encore impurs. Ils contenaient donc, platine, iridium, rhodium, ruthénium et même un peu d'osmium ; je n'ai pas fait état du palladium, ne l'ayant pas rencontré.

Un de ces résidus était constitué par des papiers : après dessiccation à l'étuve, on incinère tous ces papiers.

Un autre lot comprenait des eaux-mères de cristallisation, des eaux de lavage : on les a concentrées et on a récolté les sels à mesure qu'ils se déposaient ; on peut mettre en fait, que jamais un sel quelconque : sulfate, chlorure, azotate alcalin, ne se sépare au sein d'une solution des métaux du groupe du platine, sans en entraîner. Quand ces eaux ont une certaine acidité, on les neutralise presque exactement pour pouvoir les concentrer à sec.

- (1) Iridi-hexachlorure équivaut à chloroiridate.
- Irido-hexachlorure équivaut à chloroiridite.
- Plati-hexachlorure équivaut à chloroplatinate.
- Plato-hexachlorure équivaut à chloroplatinite.
- Rhodo-hexachlorure équivaut à chlororhodate.

Les premières expressions tendraient à prévaloir d'après les essais de nouvelle nomenclature. Nous emploierons indifféremment les unes et les autres.

Un troisième lot comprenait des restes inattaqués dans des réactions antérieures.

Comme les métaux envisagés sont inattaquables par l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique séparément, on commence par réduire les résidus précédents, pour que les métaux précieux qu'ils renferment, repassent à l'état simple.

Le procédé idéal serait évidemment de placer ces résidus dans des nacelles et de les chauffer dans un courant d'hydrogène, mais le procédé est impraticable pour les résidus salins, qui contiennent très peu de métal, pour des quantités considérables de chlorures principalement, et il y en avait plusieurs kilogrammes à réduire.

Pour ces sels, on réussit bien, en faisant la réduction par le gaz d'éclairage dans une marmite de fonte, calquant en cela le dispositif indiqué par JOLY dans l'*Encyclopédie chimique*, t. 3, 17^e cahier, p. 139 (1900).

Réduction à la marmite. — Dans une marmite de fonte de 6 cm. 5 de haut sur 14 cm. de diamètre (N^o 3 du commerce), dont le couvercle est traversé par un tube adducteur, chargé d'amener le gaz d'éclairage, on place les résidus salins finement pulvérisés; en outre, on mélange intimement à la poudre une quantité de carbonate de sodium, suffisante pour être en milieu alcalin, et 5 % de dextrine dont la calcination, au cours de la réduction, donnera lieu à un dégagement de gaz réducteurs, qui facilitera le contact renouvelé des particules résiduelles avec le gaz d'éclairage. On allume le gaz à l'extrémité du tube adducteur, on ferme la marmite, et on la chauffe modérément avec un bec BUNSEN. On agite de temps à autre; au bout de deux heures, la réduction est terminée. Pour s'assurer que la réduction est complète, on jette une pincée du contenu noirâtre de la marmite dans 10 cm³ d'eau, on filtre; le filtrat doit être incolore et ne doit plus donner la réaction suivante caractéristique de l'iridium: on concentre un peu de solution avec 1 cm³ ou 2 cm³ d'acide sulfurique pur

placés dans un tube à essai, jusqu'à ce que des fumées blanches apparaissent, on ajoute une goutte d'acide nitrique, on fait bouillir de nouveau jusqu'à apparition de vapeurs nitreuses; on laisse refroidir en agitant. La présence de l'iridium se traduit par une belle coloration bleu violacé de l'acide sulfurique.

Si la réduction est complète, on reprend par l'eau le contenu de la marmite et on filtre, les métaux précieux restent sur le filtre, souillés d'impuretés. Quelquefois cependant, même après 4 ou 5 heures de réduction, le liquide passe encore coloré; ce cas se produit surtout quand le rhodium est présent, mais heureusement ce corps est précipitable par l'hydrogène sulfuré. Pour obtenir la petite quantité des métaux qui ont échappé à la réduction, on précipite la solution par du monosulfure de sodium, on fait bouillir pendant 1/4 d'heure, puis on ajoute de l'acide acétique pour finir en milieu acide, et dissoudre éventuellement le sulfure de fer; on recueille les sulfures sur filtre; après dessiccation et calcination, ils donnent un résidu riche que l'on réduira au tube de porcelaine.

Elimination du fer. — La poudre métallique, recueillie sur filtre après réduction à la marmite, renferme une forte proportion de fer (ce fer provient souvent des parois de la marmite), dont il faut se débarrasser. Pour cela, on traite les résidus métalliques par 10 parties d'acide nitrique au 1/3, à la température du bain-marie dans une capsule recouverte d'un entonnoir renversé. Au bout de 10 heures, on décante l'acide, et on le remplace par une quantité égale d'acide nouveau, ceci jusqu'à ce que l'acide décanté ne précipite plus par l'ammoniaque. Quand ce traitement est terminé, on jette la poudre sur filtre, et on lave pour enlever toute trace acide. S'il y avait de l'argent ou des sels de plomb, l'attaque nitrique enlèverait plus ou moins complètement ces métaux.

Réduction au tube de porcelaine. — Dans un tube de

porcelaine de 0 m. 80 de long sur 0 m. 05 de large, placé sur la grille à analyse, on dispose trois nacelles de porcelaine, contenant les résidus à traiter; une extrémité du tube est en communication avec le gaz d'éclairage, et l'autre extrémité est munie d'un bouchon de caoutchouc traversé par un tube de verre dépassant de quelques centimètres la surface du bouchon; on chauffe progressivement jusqu'au rouge sombre, et à ce moment on fait passer le courant gazeux très lentement en allumant le gaz à l'extrémité du tube en verre; au bout d'une heure, la réduction est généralement totale. On ne traite au tube de porcelaine que des résidus déjà riches.

Lavages. — Après ces réductions, les métaux précieux mis en liberté sont encore souillés de nombreux sels: chlorures, sulfates, débris de verre, silice, alumine cuite, sulfate de baryum, sulfate de plomb, sulfate d'argent, etc. On doit enlever soigneusement les sels solubles, car s'il y avait des sels de potassium, ce métal provoquerait une séparation intempestive des métaux lors de la chloruration. On lave donc le produit de la réduction sur un filtre sans cendres, jusqu'à ce que le filtrat ne précipite plus, ni par le chlorure de baryum, ni par le nitrate d'argent. Si la masse lavée à l'eau donnait une solution colorée, on se contenterait de mettre cette solution de côté pour un traitement ultérieur; quand ce résultat est obtenu, les métaux précieux restés sur filtre sont soumis à la dessiccation à l'étuve à 100°, puis le filtre incinéré.

Chloruration. — Les métaux précieux mêlés intimement à deux fois leur poids de chlorure de sodium décrapité et finement pulvérisé, sont attaqués par un courant de chlore à la température du rouge sombre.

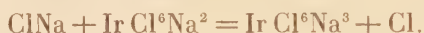


Il y a intérêt à ajouter au métal 1/10^e de son poids de noir de fumée (voir p. 86).

On dispose les nacelles de porcelaine renfermant le mélange d'iridium et de sel marin, dans le même tube

de porcelaine que pour la réduction ; on allume la rampe de la grille à analyse et l'on chauffe progressivement ; on fait passer le courant de chlore à travers le tube, à la vitesse de deux bulles par seconde ; deux flacons laveurs renfermant de l'eau, et disposés l'un avant le tube, l'autre après, permettent de se rendre compte de la vitesse du courant gazeux, ainsi que de son absorption. Enfin, pour retenir le chlore en excès, un flacon laveur renfermant une solution de soude à 30 % termine l'appareil.

Au fur et à mesure que la température s'élève, l'absorption du chlore augmente sensiblement ; toutefois, il ne faut pas dépasser le rouge sombre, car le chloroiridate lui-même, qui avait pris d'abord naissance, se transformerait en chloroiridite de sodium :



On arrête le chauffage et le courant de chlore, quand les deux flacons laveurs indiquent le même débit gazeux ; l'absorption du chlore ne se produisant plus, l'opération est terminée ; 2 à 3 heures, y compris l'échauffement initial et le refroidissement, soit 1 heure 1/2 de chauffage au rouge sombre suffisent.

Obtention des chlorosels de sodium. — Quand le tube est refroidi, on retire les nacelles ; elles renferment un biscuit noir brunâtre compact qu'on met en contact avec quatre fois son poids d'eau distillée, les chlorosels se dissolvent, ainsi que le chlorure de sodium en excès, en colorant l'eau distillée en rouge noirâtre très prononcé. Au fond de la capsule, se déposent les métaux non attaqués ainsi que les divers ingrédients inattaquables qui les accompagnaient. On lave les parties insolubles avec de la nouvelle eau, jusqu'à ce qu'elle ne se colore presque plus ; ces eaux de lavage peu colorées, peuvent servir au lieu d'eau pure, pour les traitements ultérieurs. Il est arrivé dans mes expériences, que ce résidu contenait encore des métaux précieux, qui ne se sont laissés attaquer, qu'après la fusion nitratée alcaline

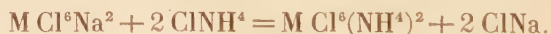
destinée à enlever le ruthénium qui avait résisté aux attaques au chlore. Il semble que cette fusion ait détruit des combinaisons spéciales de ruthénium et des autres métaux, avec des oxydes comme ceux du fer.

La solution rouge des chlorosels est additionnée de 5 cm³ d'acide nitrique, par chaque portion de 300 à 500 cm³, pour ramener les sels au minimum à l'état de sels au maximum, et concentrée au bain-marie bouillant. Au fur et à mesure de l'évaporation, il se forme une croûte de chlorure de sodium qu'on brise de temps à autre. Le sel marin tombe au fond du cristalliseur. Les chlorosels des métaux précieux sont en effet très solubles ; à la température du bain-marie, ils fondent même dans leur eau de cristallisation, ce qui permet de séparer de la sorte la presque totalité du chlorure de sodium. Quand on juge la concentration suffisante, c'est-à-dire quand le liquide rouge noirâtre est devenu de consistance sirupeuse, on ajoute 10 à 15 cm³ d'acide chlorhydrique, destiné à détruire l'acide nitrique ajouté au début de l'évaporation. On laisse encore une heure au bain-marie et on décante le liquide sirupeux après léger refroidissement, dans un grand cristalliseur à parois épaisses. On ajoute au liquide décanté 10 cm³ d'eau pour dissoudre le peu de chlorure de sodium entraîné qui pourrait souiller les produits de cristallisation ; on couvre le cristalliseur avec un verre de montre, et au bout de 24 à 48 heures, on obtient de superbes cristaux noirâtres luisants, de chloroiridate rhodate et platinate de sodium mélangés. S'il n'y a pas beaucoup de rhodium, les premiers cristaux séparés en sont sensiblement exempts. Quand la cristallisation ne progresse plus, on essore les cristaux et on les lave à l'alcool, puis à l'éther ; les eaux-mères concentrées à nouveau redonnent de nouveaux cristaux. Généralement, le ruthénium reste dans les eaux-mères qui refusent de cristalliser, mais s'il est en proportion appréciable, les récoltes antérieures peuvent en être souillées.

Le chlorure de sodium séparé pendant la concentration,

est imprégné de quantités notables de chlorosels ; on en récupère la majeure partie, par un lavage rapide à l'eau distillée, suivi d'une décantation vivement exécutée ; de cette façon, on dissout très peu de sel marin. Ensuite on jette le chlorure de sodium sur une essoreuse, on le lave à l'alcool. Ce sel légèrement teinté en rose, desséché à l'étuve à 100°, servira pour le prochain traitement au chlore des métaux précieux. Toutefois, on en a toujours en excès ; on pourra alors le réduire à la marmite, puis au tube de porcelaine, si bien qu'après lavage, on récoltera sur filtre la totalité des métaux précieux qu'il retenait encore.

Séparation de l'iridium, du rhodium et du platine. — Il ne s'agit ici que de séparation de la majeure partie de chaque métal à l'état à peu près pur. Car, comme l'ont indiqué H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et STAS, après bien d'autres, jamais les séparations par voie humide ne sont rigoureusement quantitatives (1) ; si on se limite dans les cristallisations, on a pratiquement des sels purs. La masse cristalline des chlorosels, obtenue après concentration, est dissoute dans 5 parties d'eau ; on filtre, on ajoute à la solution 10 % de son volume d'acide nitrique pur, puis 40 % du volume, d'une solution au 1/4 de chlorhydrate d'ammonium pur. On laisse déposer vingt-quatre heures. Une double décomposition a pris naissance :



Les iridi et plati hexachlorures d'ammonium peu solubles à froid précipitent, et se déposent au fond du cristalliseur sous forme d'une poudre cristalline plus ou moins foncée, rouge brique avec peu d'iridium, noire s'il y en a beaucoup, brun chocolat pour des quantités intermédiaires. Le rhodo-hexachlorure d'ammonium beaucoup plus soluble reste en solution, en donnant au liquide une teinte rouge. On essore ; sur l'essoreuse

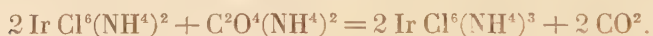
(1) *Procès-verbaux des séances du Comité international des Poids et Mesures.* Séances de 1877, p. 159 et suivantes.

restent les chlorosels d'iridium et de platine pouvant entraîner un peu de rhodium et de ruthénium ; on les lave une fois avec une solution au 1/10^e de chlorhydrate d'ammonium, puis avec une solution de ce sel au 1/4, pour enlever le plus possible les chlorosels de rhodium et de ruthénium, tant que la solution est nettement colorée ; on finit par un lavage avec cette solution mêlée d'un volume d'alcool, puis on continue les lavages avec de l'alcool pur, enfin avec de l'éther, en employant des quantités assez limitées de ces dissolvants. On verra plus loin comment on sépare approximativement le platine de l'iridium.

Obtention du chlororhodate de sodium. — Le filtrat renferme donc le rhodo-hexachlorure d'ammonium, avec du chlorure de sodium provenant de la double décomposition précédente. on détruit alors le rhodosel d'ammonium, en faisant bouillir la solution pendant plusieurs heures, dans une capsule recouverte d'un entonnoir renversé avec 10 % d'eau régale ; on fait bouillir jusqu'à ce qu'il nē se dégage plus de bulles d'azote, ce qui indique que la destruction a été totale ; toutefois, comme il se forme au cours de cette opération, une combinaison du rhodochlorure avec le nitrate d'ammonium, difficilement attaquable, on ajoutera au cours de l'ébullition et à mesure que la solution se concentrera, à deux reprises différentes 5 % d'eau régale, de cette façon on assurera la destruction totale de l'ammoniaque. On concentrera ensuite à petit feu la solution, qui renfermera surtout le chlororhodate de sodium, avec du chlorure de sodium en excès. On ajoutera 5 % d'acide, chlorhydrique pour chasser les dernières vapeurs nitreuses ; on séparera au fur et à mesure de la concentration les croûtes de chlorure de sodium. Finalement, on obtiendra par refroidissement de beaux cristaux de chlororhodate de sodium : $\text{RhCl}^6\text{Na}^3 + 12\text{H}^2\text{O}$ sensiblement purs. Après plusieurs cristallisations, on obtient la presque totalité du chlororhodate existant en solution ;

il faut avoir bien soin d'avoir des solutions ni trop concentrées, ni trop peu ; dans le premier cas, on ajoute une très petite quantité d'eau pour redissoudre tout à chaud et on laisse refroidir ; dans le second, on découvre légèrement le cristalliseur. Le chlororhodate ainsi obtenu, dissous dans l'eau à froid, doit la colorer en un beau rouge groseille tout à fait pur. Dans les eaux-mères finales, on peut trouver du ruthénium, et alors leur rouge se teinte de brun. On en extrait les métaux par calcination et réduction.

Séparation de l'iridium et du platine dans le mélange de chlorosels d'iridium et de platine. — Pour séparer grossièrement l'iridium du platine, on utilise l'action réductrice des oxalates, et dans le cas qui nous occupe de l'oxalate d'ammonium. On ramène ainsi le chloroiridate à l'état de chloroiridite :



On calcule le poids d'oxalate exigé pour opérer la réduction, en supposant qu'on a affaire exclusivement à un poids déterminé de chloroiridate d'ammonium pur. Comme le sel platinique, en se changeant en plato sel, consomme deux fois plus d'oxalate que l'iridium,



il est manifeste que s'il y a du platine qui se réduit, la quantité d'oxalate étant calculée sur l'iridium, il n'y en aura pas assez pour réduire les deux chlorosels entièrement au minimum ; le sel d'iridium toutefois, se réduit bien plus vite que celui de platine. Il reste toujours à la fin de l'opération un mélange de chlorosels de platine et d'iridium non réduits.

Dans ces conditions, le liquide réduit verdâtre, surnageant le dépôt, renfermera pour la majeure partie du chloroiridite d'ammonium, alors que le dépôt non réduit contiendra pour la plus grande part le chloroplatinate

d'ammonium, mais le liquide et le résidu contiennent toujours les deux sels à la fois.

On opère de la façon suivante : dans une capsule, on délaye le mélange de chlorosels dans 10 parties d'eau, on porte à l'ébullition en recouvrant la capsule d'un entonnoir renversé, on ajoute l'oxalate neutre d'ammonium par petites pincées, avec des écarts suffisants pour faire durer la réduction au moins une demi-heure ; on agite de temps en temps le liquide, pour que les sels de platine et d'iridium se dissolvent suffisamment pour réagir sur l'oxalate, sans que celui-ci puisse s'accumuler dans le liquide surnageant et former des chloro-oxalates ; le gaz carbonique se dégage avec un pétilllement particulier tout à fait caractéristique ; quand ce pétilllement cesse, la réduction est terminée ; on fait bouillir encore quelque temps à l'air libre et on laisse déposer vingt-quatre heures.

On essore : sur l'essoreuse, il reste un dépôt rouge plus ou moins foncé, très riche en chloroplatinate, mais renfermant encore de petites quantités de chloroiridate ; ce dépôt ne fera pas l'objet d'un traitement spécial, mais calciné et réduit, il repassera dans le cycle des traitements.

Le filtrat verdâtre, concentré à moitié au bain-marie laisse déposer le sel d'iridium d'abord en grains d'irido-aquo-pentachlorure : $\text{Ir}(\text{H}^2\text{O})\text{Cl}^5(\text{NH}^4)^2$, puis en aiguilles d'irido-hexachlorure : $\text{IrCl}^6(\text{NH}^4)^3 + \text{H}^2\text{O}$, souvent souillées d'impuretés peu solubles telles que du plomb s'il y en avait. Pour le purifier, on le reprend par 10 parties d'eau, on filtre pour séparer les impuretés peu solubles, on ajoute à la solution 5 % de chlorure d'ammonium, et par une nouvelle concentration convenable, on obtient l'irido-hexachlorure à l'état pur.

Les eaux-mères de cette première cristallisation évaporées à moitié, laissent encore déposer une nouvelle quantité d'irido-hexachlorure généralement pur.

Enfin les dernières eaux-mères concentrées à nouveau, laissent parfois déposer du chloroplatinite d'ammonium

en aiguilles rouges qui, beaucoup plus solubles, cristallisent les dernières ; s'il y en a suffisamment, on peut réussir à séparer ce sel, mais la séparation intégrale est difficile à cause du chlorhydrate d'ammonium, du chloroiridite restant, et des impuretés (chlorosels de rhodium et de ruthénium) qui peuvent s'y accumuler. Néanmoins, la réduction par les oxalates permet d'assurer pour la majeure partie, la séparation de l'iridium et du platine, en fournissant l'iridium sous forme de chloroiridite d'ammonium.

On opère de même avec les chlorosels de potassium, mais on emploie l'oxalate neutre de potassium.

S'il y avait du ruthénium et du rhodium (on a vu qu'ils souillaient le précipité des chlorosels d'iridium et de platine), on les retrouve en majeure partie dans les eaux-mères de la réduction oxalique, auxquelles une quantité notable de ruthénium communique une teinte safranée assez analogue à celle du perchlorure de fer. On le décèle par la réaction suivante tout à fait caractéristique : on concentre un peu de solution avec 1 cm³ ou 2 cm³ d'acide sulfurique pur, placés dans un tube à essai, jusqu'à ce que des fumées blanches apparaissent, on ajoute 1 à 2 gouttes d'acide nitrique ; on agite légèrement. La présence du ruthénium se manifeste par la production d'une odeur d'ozone, et surtout elle se traduit par la formation d'un anneau violet sur les parois du tube à essai, à sa partie supérieure ; c'est généralement 4 à 5 minutes après l'addition d'acide nitrique et l'arrêt du chauffage, que l'anneau violacé est le plus net.

Dans ce cas, lorsqu'on est assuré de la présence certaine du ruthénium dans les eaux-mères, on les réoxyde par l'eau régale et les reprécipite par le chlorhydrate d'ammonium. L'iridium, le platine et le ruthénium, précipitent presque totalement à l'état de chlorosels d'ammonium au maximum.

Le rhodium, s'il en existe, reste en solution dans les eaux-mères ; on l'obtient à son tour, en réduisant la solution par l'hydrogène naissant (zinc + acide chlorhy-

drique), le métal se dépose sous forme d'une mousse métallique noire impure. Les eaux-mères de cette réduction sont mises par surcroît de précaution aux résidus, car il reste toujours un peu d'iridium notamment.

Les chloroiridate, platinate et ruthénate d'ammonium, recueillis précédemment peuvent être eux aussi changés en métal, soit par réduction, soit par calcination prolongée et lavage. On peut y joindre la mousse métallique rhodifère, si l'on en a trop peu pour la traiter séparément.

On traite d'abord les métaux par un excès d'acide chlorhydrique, destiné à faire disparaître toute trace de zinc et de fer ; on décante soigneusement, on traite ensuite par 20 parties d'eau régale diluée de formule suivante : acide chlorhydrique 35, acide azotique 17, eau : q. s. pour 250 cm³ ; on maintient à l'étuve à 40-45°, plusieurs jours ; on décante la liqueur acide de temps à autre et on la remplace par une même quantité d'eau régale nouvelle ; on recommence cette décantation jusqu'à ce que la liqueur acide ne se colore plus en jaune ; toutefois, on doit signaler qu'à la quatrième décantation, le liquide jaune décanté est déjà légèrement teinté de rose, ce qui indique bien qu'à ce stade, l'iridium est attaqué lui aussi. Ces liquides jaunes précipités par le chlorhydrate d'ammonium, donnent des chloroplatinates presque purs, mais contenant ordinairement un peu d'iridium. Ce métal est plus abondant dans les eaux de cette précipitation ; si on concentre celles-ci, on obtient le reste du platine, mais le précipité est bien plus rouge.

Il reste alors dans le vase à précipité, la mousse métallique non attaquée, renfermant l'iridium, le rhodium et le ruthénium. Réciproquement, ces résidus non attaqués renferment encore du platine, qu'on peut même extraire en partie par de l'eau régale concentrée. Cette méthode de séparation autrefois donnée par H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY (1), ne saurait donc être exacte, que si

(1) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. DEBRAY : *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. 56, p. 444, 1859.

le platine non enlevé correspondait à peu près à l'iridium dissous, ce qui est possible et suffisant pour une analyse, mais non pour une séparation rigoureuse.

D'un autre côté, si lors de la première précipitation des chlorosels bruts par le chlorhydrate d'ammonium, il y a très peu de rhodium avec le ruthénium, on a des eaux-mères plus brunes que rouges et il serait difficile d'en séparer le rhodium ; on peut, ou les concentrer, calciner et réduire, ou les traiter par le zinc en milieu chlorhydrique ; on obtient comme précédemment une mousse noire qu'on traite par l'eau régale diluée à l'étuve à 45° ; on enlève ainsi la majeure partie du platine, et il reste un résidu métallique renfermant le rhodium, le ruthénium, l'iridium et très peu de platine. Les eaux-mères de cette précipitation par le zinc, sont évaporées à sec pour en obtenir les sels, qu'on réduira dans une marmite de fonte. Les derniers résidus, de même que les précédents et d'une façon générale, tous ceux qui ont échappé à l'attaque de l'eau régale diluée, seront soumis à la fusion nitratée alcaline, pour en extraire le ruthénium, ce traitement étant exposé tout au long, dans les pages suivantes. Si les matériaux que l'on a en main, contiennent des quantités appréciables de ce métal, il y a même intérêt, à commencer les opérations par son élimination.

Traitement des résidus de ruthénium.

Le ruthénium n'est véritablement séparable des autres métaux que par transformation en peroxyde volatil : RuO^4 .

Il faut, au préalable, fondre les résidus de ruthénium avec de la potasse caustique, en présence de nitrate de potassium ; il se forme du ruthénate de potassium : RuO^4K , qu'on dissout dans l'eau. Cette solution traitée par le chlore en présence d'alcali, donne le peroxyde de ruthénium : RuO^4 , qu'on recueille dans un mélange

d'acide chlorhydrique et d'alcool, où il se transforme en chlorure de ruthénium. Cela nécessite donc plusieurs opérations : la fusion, la distillation, l'obtention du chlorure. On suit la technique indiquée par JOLY dans l'*Encyclopédie chimique* (1).

Fusion. — On emploie les quantités suivantes :

Nitrate de potassium : 50 gr.

Potasse en plaques : 160 gr.

Résidus de ruthénium à 50 % environ : 40 gr.

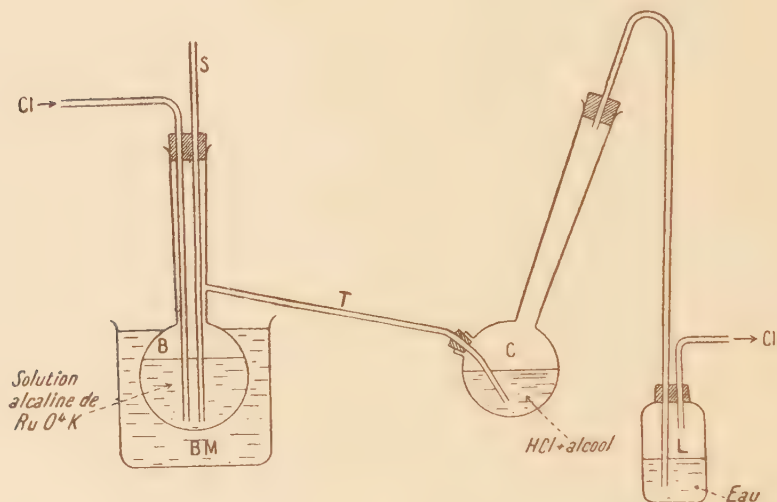
On fond et déshydrate la potasse dans une capsule en argent à parois épaisses ; on broie le nitrate de potassium et on le mélange au mortier avec des quantités équivalentes de résidus finement pulvérisés. On ajoute par petites pincées le mélange pulvérulent dans la potasse fondue, en agitant continuellement, on chauffe pendant 2 ou 3 heures, en remuant la masse très souvent avec une spatule en nickel ; quand ce chauffage est terminé, on verse le contenu de la capsule sur une surface polie bien sèche, et de façon telle que la potasse en se refroidissant, forme des plaques assez minces pour être aisément cassées ; quand on a tout réparti, on lave la capsule à l'eau froide, pour dissoudre les parties adhérentes aux parois.

On pèse 100 grammes de masse fondue et on les introduit dans un flacon d'un litre et demi, avec 1.000 cm³ d'eau distillée environ, on agite plusieurs fois, le ruthénate de potasse se dissout en teignant le liquide en rouge orangé, tandis que se dépose une poudre noirâtre renfermant l'iridium, le rhodium et le platine. Il est nécessaire de faire au moins deux fusions et même trois sur les mêmes résidus, pour en extraire le mieux possible le ruthénium ; les résidus de l'attaque sont retournés à la chloruration en présence du chlorure de sodium ; il n'est pas rare de voir réapparaître encore du ruthénium

(1) *ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE*, FRÉMY : *Osmium et Ruthénium*, t. 3, cahier 17, fascicule 1, p. 235, 1900.

dans le produit de ces attaques, il se trouve réengagé dans la marche générale des opérations.

Distillation. — On décante le liquide rouge limpide avec beaucoup de précautions, pour ne pas entraîner des parties du dépôt ; on introduit cette solution rouge dans le ballon distillateur d'un appareil assez compliqué.



L'appareil se compose d'abord d'un flacon laveur que traverse le courant de chlore, à la sortie du tube à chlore liquide, et qui communique avec un ballon à distiller de 2 litres : B, dans lequel on place la solution rouge décantée ; le tube d'arrivée du chlore plonge au sein de la solution jusqu'au fond du ballon ; de plus, outre un tube de sûreté droit S, le ballon distillateur présente latéralement un tube incliné T, prenant naissance à faible hauteur sur le col, et chargé de faire passer le peroxyde de ruthénium entraîné par le chlore et la distillation, dans un ballon à long col tubulé d'un litre C, contenant un mélange de 250 cm³ d'acide chlorhydrique, avec 50 cm³ d'alcool à 95°. Ce ballon à long col communique lui-même avec un deuxième flacon laveur L,

chargé de retenir le ruthénium entraîné ; enfin une éprouvette renfermant de la potasse au $\frac{1}{3}$ termine l'appareil, pour absorber les dernières traces de chlore. Ajoutons que le ballon distillateur plonge en entier dans un bain-marie susceptible de fournir une longue ébullition.

L'appareil ainsi monté, on fait d'abord passer à froid et très modérément le courant de chlore ; ce dernier est absorbé en entier par la potasse en excès, que renferme la solution rouge décantée placée dans le ballon B. Au bout d'une heure à une heure et demie, ce liquide est saturé de chlore ; le chlore remplit tout l'appareil ; on allume alors le bain-marie tout en augmentant la vitesse du courant de chlore. Quand le bain-marie est en pleine ébullition, on refroidit le tube incliné, qui fait communiquer le ballon distillateur avec le ballon à long col tubulé, on voit alors passer des gouttelettes huileuses rouges de peroxyde de ruthénium, qui entraînées par la distillation et le courant de chlore, se condensent dans le mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool. On regarde de temps à autre et quand il ne distille plus rien, et que d'autre part, le contenu du ballon distillateur est à peu près décoloré, l'opération est terminée. Quelquefois, dès que l'on commence à chauffer, il arrive qu'il se produit un dégagement gazeux surabondant, 2 ou 3 fois plus considérable que le débit du courant de chlore. On constate facilement à l'extrémité de l'appareil, que l'on a affaire à un courant d'oxygène, résultant des réactions secondaires du chlore sur la potasse. Quand ce dégagement est trop abondant, il arrive qu'il ne distille pas du tout de peroxyde de ruthénium et il vaut mieux interrompre l'opération. Au cas où on aurait interrompu cette distillation, pour la reprendre dans de bonnes conditions, il faut arrêter le courant de chlore, laisser refroidir tout l'appareil, en changeant également l'eau du bain-marie, ajouter 50 cm^3 de solution de potasse au demi par le tube de sûreté dans le ballon distillateur, et recommencer de nouveau la distillation avec un courant

de chlore très lent ; ce procédé réussit généralement et le dégagement d'oxygène si gênant, ne se forme plus à la seconde opération, ou dans des proportions très restreintes.

Après la distillation, le contenu du ballon B, légèrement ambré, renferme ordinairement un dépôt de silice, avec, en solution, de petites quantités de ruthénium et d'iridium, car l'attaque par la potasse transforme ce dernier métal en combinaisons partiellement solubles. On filtre : la silice recueillie et desséchée subira un traitement spécial destiné à la débarrasser des traces de ruthénium et d'iridium qu'elle renferme, traitement que je décrirai un peu plus loin. Le filtrat légèrement jaune sera précipité par le monosulfure de sodium en milieu acétique ; les sulfures recueillis calcinés et soumis à la fusion nitratée alcaline, seront traités pour une nouvelle distillation. Les eaux-mères sont conservées pour être évaporées ; les sels obtenus seront traités à la marmite.

Obtention du chlorure de ruthénium. — Quand la solution de chlorure de ruthénium contenue dans le ballon tubulé à long col est assez concentrée, on l'évapore au bain-marie dans un cristalliseur plat, pendant de longues heures, pour chasser l'acide chlorhydrique en excès ; on termine la dessiccation dans le vide sulfurique en présence de chaux, ce qui demande environ 15 ou 20 jours ; la dessiccation est considérée comme suffisante, quand la masse jusque-là très adhérente au verre se détache d'elle-même.

Restant de fusion des résidus traités. — Ce restant de fusion non attaqué est très riche en iridium, rhodium et platine ; on jette sur filtre le dépôt noirâtre, et on le lave avec une solution diluée d'hypochlorite de soude, pour éviter la destruction du ruthénate de potassium, dans la liqueur rouge filtrante au contact de l'air ; on la distille dans le chlore ; les résidus restés sur filtre, desséchés, réduits par l'hydrogène et lavés, seront traités par les méthodes habituelles applicables à l'iridium, au rhodium et au platine.

Cependant, on peut déjà séparer, si l'on veut, une certaine quantité d'iridium à l'état de chloroiridate de potasse : IrCl_6K^2 , en traitant les résidus par l'acide chlorhydrique au demi pendant plusieurs jours au bain-marie. En effet, un iridate de potassium peu soluble : $(\text{IrO}^3)^n(\text{K}^2\text{O})^m$, pH^2O a pris naissance pendant la fusion (1) ; il donne avec dégagement de chlore du chloroiridate de potassium, quand on le traite par l'acide chlorhydrique concentré ; on épuise ensuite la masse par l'eau chaude, filtre, concentre et on obtient ce sel par essorage à un état de pureté satisfaisant. Ce qui n'a pas été dissous retourne aux métaux à traiter.

Volatilisation de la silice. — Après plusieurs distillations, lorsqu'on a recueilli une certaine quantité du dépôt formé dans le ballon distillateur, et constitué pour la majeure partie par de la silice, on lui fait subir un traitement particulier.

D'une façon générale, on utilise l'action simultanée du chlore et du charbon, pour séparer la silice, le fer, l'alumine, des résidus d'iridium, rhodium, platine et ruthénium.

On broie 60 grammes de minerai avec 24 grammes de noir de fumée, on fait une pâte au mortier avec un peu d'essence de térébenthine ; on remplit les nacelles, et on dessèche à l'étuve à 100° pendant 24 heures. On chauffe ensuite les nacelles dans un tube de porcelaine au rouge sombre, dans un courant de chlore ; on laisse les gaz se dégager par un large tube, arrivant à 1 millimètre de la surface de l'eau contenue dans un flacon à large goulot.



On renouvelle l'eau du flacon toutes les heures ; au bout de 5 à 6 heures, lorsqu'il ne se dégage plus rien, on laisse refroidir le tube. Le contenu des nacelles, lavé à

(1) C. CLAUS : *Journ. für prakt. Chem.* [1], t. 39, p. 88, 1846.

l'eau, la colore généralement en rouge, par suite de la formation de petites quantités de chlorosels de potassium, provenant de la silice qui retient forcément des alcalis. On concentre les eaux de lavage acidulées avec un peu d'acide chlorhydrique, on recueille sur l'essoreuse les chlorosels de potassium. Les eaux-mères concentrées à nouveau sont précipitées par le chlorure de potassium.

D'un autre côté, le résidu resté sur filtre, après lavage du contenu des nacelles, sera calciné à l'air et soumis à la chloruration ordinaire dans une opération ultérieure.

L'emploi du charbon est d'ailleurs à recommander toutes les fois que l'on chlorure des métaux, les débris de verre, de porcelaine, qu'ils contiennent disparaissent peu à peu. Enfin si ces métaux contiennent des oxydes, ceux-ci passent à l'état de chlorure.

En résumé, on voit que l'on soumet les résidus à des opérations très longues, en quelque sorte interminables. En raison de la cherté des métaux de la mine de platine, on a toujours des papiers imprégnés de sels, des eaux de rinçage, des solutions incomplètement précipitées, des résidus ayant résisté, soit aux fusions, soit aux traitements, par l'eau régale, ou par le chlore au rouge avec le chlorure de sodium. On les fait rentrer dans le cycle des opérations.

TABLEAU RÉCAPITULATIF DU TRAITEMENT DES RÉSIDUS.

Métaux bruts : on les traite par NO^3H faible :	
Résidus : <u>Pt</u> , <u>Ir</u> , <u>Rh</u> , <u>Ru</u> Traités au rouge par $\text{Cl} + \text{ClNa}$: Sels solubles + ClNH^4	Solution : <u>Fe</u> , <u>Zn</u> <u>Pb</u> , <u>Ag</u> , etc.,...
Solution : <u>Rh</u> , <u>Ru</u> <u>Pt</u> , <u>Ir</u> . Après destruction de NH^3 par eau régale <u>Rh</u> Cl^0 <u>Na</u> ³ Eaux mères + zinc (ou sulfure) (ou calcination et réduction)	Précipité : (<u>Pt</u> , <u>Ir</u>) $\text{Cl}^6(\text{NH}^4)^2$ et un peu <u>Rh</u> , <u>Ru</u> traité par oxalate Solution concentrée : <u>Ir</u> $\text{Cl}^6(\text{NH}^4)^3$ non dissous (<u>Pt</u> , <u>Ir</u>) $\text{Cl}^6(\text{NH}^4)^2$ Eaux mères : <u>Pt</u> $\text{Cl}^4(\text{NH}^4)^2$ Calciné : <u>Pt</u> , <u>Ir</u> Eaux mères suivantes évaporées et calcinées = <u>Pt</u> , <u>Ir</u> , <u>Rh</u> , <u>Ru</u> , oxyde <u>Pt</u> $\text{Cl}^6(\text{NH}^4)^2$ Calciné : <u>Pt</u> , <u>Ir</u>
Eaux mères aux solutions résiduelles	<u>Ru</u> , <u>Rh</u> <u>Pt</u> , <u>Ir</u>
Eau régale diluée { Solution + ClNH^4 : <u>Pt</u> $\text{Cl}^6(\text{NH}^4)^2$ { Insoluble : <u>Ir</u> , <u>Rh</u> , <u>Ru</u> , <u>Pt</u> , Fusion nitratée <u>Ru</u> O^4 (<u>Os</u> O^4) Résidu : <u>Ir</u> , <u>Rh</u> , <u>Pt</u> , <u>Ru</u> (à reprendre par $\text{Cl} + \text{ClNa}$) Eaux mères aux solutions résiduelles	

Dans ce tableau on a souligné d'un trait les métaux n'existant plus dans les résidus traités qu'en très faible quantité.

Vu, bon à imprimer,
Le Président de thèse,
M. DELEPINE.

Vu,
Le Doyen,
M. RADAIS.

Vu, et permis d'imprimer,
Le Recteur de l'Académie de Paris,
P. APPELL.

